

თ. აგლაძე, ჯ. გველესიანი,
ე. ჩხიკვაძე, ც. ხუგაშვილი

ჰიდრომეტალურგია

„ტექნიკური უნივერსიტეტი“

წიგნში წარმოდგენილია ტექნიკის ერთ-ერთი მნიშვნელოვანი დარგის – ჰიდრომეტალურგიის თეორიისა და პრაქტიკის საკითხები.

ფიზიკური ქიმიის თანამედროვე წარმოდგენებზე დაყრდნობით განხილულია ჰიდრომეტალურგიული პროცესების: ლითონთა, ოქსიდების, სულფიდების გამოტუტვის, ხსნარებიდან ლითონების ან მათი ნაერთების გამოლექვის, კრისტალიზაციის, ცემენტაციის, ექსტრაქციის და იონგაცვლის თეორიული საფუძვლები (თერმოდინამიკა, კინეტიკა).

მასალის უკეთ განმტკიცების მიზნით ყველა თავის ბოლოს დასმულია სათანადო კითხვები და მოყვანილია ამოცანები.

წიგნი წარმოადგენს სახელმძღვანელოს უმაღლესი სასწავლებლის ქიმიური, მეტალურგიული და სამთო ფაკულტეტების სტუდენტებისათვის (შიფრი: 110200; 250300). ის აგრეთვე სასარგებლო იქნება შესაბამისი პროფილის სამეცნიერო-კვლევითი ინსტიტუტებისა და ქარხნების ინჟინერ-ტექნიკური პერსონალისათვის.

რეცენზენტები: აკად., პროფ. გ. გველეხიანი
პროფ. ა. სარუხანაშვილი

შესავალი

ჰიდრომეტალურგია წარმოადგენს მადნების ან ლითონშემცველ სხვა ნედლეულის წყალხსნარებით დამუშავების მეთოდს, რომლის მიზანია ნედლეულში ან უხსნად ნაერთში მყოფი ლითონების წყალხსნარებში გადაყვანა და შემდგომ სუფთა ლითონის ან მისი ნაერთის მიღება.

ჰიდრომეტალურგია შედგება თანმიმდევრული ცალკეული ოპერაციებისაგან: ნედლეულის ფიზიკურ-მექანიკური მომზადება, მისი გამოტუტვა სხვადასხვა ხერხით, მყარი და თხევადი ფაზების გაყოფა, მიღებული ხსნარის მანევრირება მინარევებისაგან გაწმენდა, მისგან ლითონის გამოყოფა და მისთვის სასაქონლე სახის მიცემა.

ჰიდრომეტალურგიის ერთ-ერთი ძირითადი პროცესია – გამოტუტვა, რომლის სწორი და ეფექტური ჩატარება უპირატესობას ანიჭებს ჰიდრომეტალურგიის სხვა მეთოდებთან შედარებით. ჰიდრომეტალურგიის დადებითი მხარეა პროცესების დაბალ ტემპერატურაზე ჩატარების, ნედლეულიდან ლითონის თითქმის სრულად ამოღების, ღარიბი მადნების გადამუშავების შესაძლებლობა და სხვ. მის ძირითად ნაკლს წარმოადგენს დიდი რაოდენობით ლამის ე.წ. „სველი კუდების“ წარმოქმნა, რომელიც მოითხოვს შემდგომ უტილიზაციას. ჰიდრომეტალურგიაში მნიშვნელოვანი ადგილი უჭირავს გამოყენებული წყლების ტექნოლოგიურ ციკლში დაბრუნებას.

ჰიდრომეტალურგიის ერთ-ერთ ფუძემდებლად ითვლება მ. ლომონოსოვი. ძვირფასი ლითონების ჰიდრომეტალურგიის განვითარებაში დიდი როლი შეასრულა ჩეენი თანამემამულის პ. ბაგრატიონის მეცნიერულმა გამოკვლევებმა. მან პირველმა შესძლო ციანურ მარილის წყალხსნარებში ოქროს, ვერცხლისა და სპილენძის გახსნა. პ. ბაგრატიონის მიერ იყო დადგენილი ამ ლითონების მიღების ფიზიკურ-ქიმიური პარამეტრები, მანვე განახორციელა ციანური ხსნარებიდან ლითონების თავისუფალი სახით გამოყოფის მეთოდის დამუშავება.

ბოლო წლებში ჰიდრომეტალურგიაში დაინერგა ახალი პროგრესული მეთოდები, როგორებიცაა სორბციული მეთოდი, იონგაცვლითი ფისების გამოყენებით, ექსტრაქციული, მემბრანული ტექნოლოგია, მიკრობიოლოგიური გამოტუტვა და სხ.

აქტუალური საკითხებია: ახალი რეაგენტების (მათ შორის ორგანულის) მოძიება; სულფიდური მადნების ავტოკლაური გამოტუტვა; ჟანგბადის გარდასხვა დამჟანგველის შერჩევა და სხ.

ჰიდრომეტალურგიის განვითარებას მძლავრი ბიძგი მისცა არაორგანული და ფიზიკური ქიმიისა და ელექტროქიმიის მიღწევებმა, კერძოდ, ჰეტეროგენული რეაქციების, გამოტუტვის და ჟანგვა-აღდგენის რეაქციების კინეტიკის შესწავლამ.

ნებისმიერი ქიმიური ურთიერთქმედების თეორია ეფუძნება კვლევის ორ ძირითად მეთოდს: თერმოდინამიკურს და კინეტიკურს. პირველი საშუალებას იძლევა განისაზღვროს პროცესის პირობები: ტემპერატურა, წნევა, რეაგენტების კონცენტრაცია ხსნარში, თბური ბალანსი და ლითონის მაქსიმალური ამოღება რეაქციის წონასწორობის კონსტანტის გათვალისწინებით. რეაქციის მიმდინარეობის თერმოდინამიკური შეფასება აუცილებელი პირობაა, მაგრამ არასაკმარისი. პროცესის პრაქტიკული განხორციელებისათვის საჭიროა მისი სიჩქარის შესწავლა და ოპტიმალური პირობების დადგენა. ამიტომ მეტად მნიშვნელოვანია პროცესის კინეტიკური მახასიათებლების, მექანიზმისა და მაღლიმიტირებელი სტადიის განსაზღვრა. ეს განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია იმ ჰიდროპროცესებში, რომლებიც მიმდინარეობენ დაბალ ტემპერატურაზე.

თერმოდინამიკურ და კინეტიკურ მონაცემებზე დაყრდნობით განისაზღვრება მეცნიერულად დასაბუთებული ტექნოლოგიური რეჟიმი, სწორად შეირჩევა აპარატურის სახეობა, სრულდება სათანადო გაანგარიშებანი, იქმნება პროცესის მათემატიკური მოდელი, რომელიც გამოიყენება ავტომატური მართვის სქემების დასამუშავებლად.

1. ნაწილი. გამოტუტვის პროცესის საფუძვლები

თავი 1. ზოგიერთი ცნობები ელექტროლიტების ხსნარების თერმოდინამიკიდან.

1.1 ხსნარის ცნების განსაზღვრა. კონცენტრაცია.

ხსნარი წარმოადგენს რამდენიმე ნივთიერების მოლეკულათა, ატომთა, იონთა პომოგენურ ნარევის. მის ერთ კომპონენტს უწოდებენ გამხსნელს, დანარჩენებს გახსნილ ნივთიერებებს. გამხსნელი ხსნარის წარმოქმნისას ინარჩუნებს აგრეგატულ მდგომარეობას და მისი რაოდენობა გახსნილ ნივთიერებებზე მეტია. ხსნარის თვისება მეტწილად განპირობებულია კომპონენტთა კონცენტრაციით და მოხერხებულია ის გამოიხატოს მოლური წილით:

$$N_i = n_i / \sum n_i \quad (1.1)$$

სადაც N_i - i კომპონენტის მოლური წილია, n_i - i კომპონენტის მოლთა რიცხვია,

$\sum n_i$ - ხსნარში მყოფი კომპონენტების მოლთა რიცხვის ჯამია. ცხადია, რომ ხსნარის ყველა კომპონენტის მოლური წილის ჯამი უდრის ერთს.

ხშირად, კონცენტრაციას გამოხატავენ გახსნილი კომპონენტის მოლეების რიცხვით ხსნარის მოცულობაში $C_i = n_i / v$; თუ ნივთიერების მოლეების რაოდენობა გახსნილია 1ლ მოცულობის ხსნარში მაშინ კონცენტრაციას მოლარობას უწოდებენ (C_i), ხოლო თუ ნივთიერების მოლეების რაოდენობა გახსნილია 1000გ გამხსნელში- მოლალობას (m_i) სუსტ ხსნარებში ისინი ერთმანეთის პროპორციული არიან:

$$N_i \approx M_i m_i / 1000 \approx M_i C_i / (1000 \rho)$$

სადაც M_i -გამხსნელის მოლეკულური მასაა, ρ -ხსნარის სიმკვრივე (გ/სმ³)[1,2].

1.2 ქიმიური პოტენციალი

ნებისმიერი სპონტანური (თავისთავად მიმდინარე) პროცესის პირობაა - სისტემის ჯიბის ენერგიის შემცირება. თერმოდინამიკაში სისტემის კუთრ პოტენციალურ ენერგიას ეწოდება სისტემის ქიმიური პოტენციალი ნებისმიერ ფაზაში მყოფი i - ური კომპონენტის პოტენციალი μ_i - უდრის ამ ფაზის ჯიბის ენერგიის ნამატს, რომელიც გამოწვეულია i -ური კომპონენტის 1-მოლით გაზრდისას (ტემპერატურის, წნევის და დანარჩენი კომპონენტების მუდმივობის პირობებში) ე.ი.

$$\mu_i = (\partial G / \partial n_i)_{(T, P, n_j (j \neq i))} \quad (1.2)$$

k კომპონენტისაგან შემდგარი სისტემისათვის ჯიბის ენერგიის ცვლილება ტოლია:

$$dG = \sum \mu_i dn_i = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \dots + \mu_k n_k \quad (1.3)$$

ამ განტოლების ინტეგრირება იძლევა:

$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \dots + \mu_k n_k = \sum \mu_i n_i \quad (1.4)$$

ამრიგად, ხსნარის ჯიბის ენერგია უდრის კომპონენტთა ქიმიური პოტენციალებისა და თვითეული მათგანის მოლთა რაოდენობის ნამრავლთა ჯამს,

ანუ G - ფუნქციის კერძო წარმოებულს i -ური კომპონენტის მოლეების რაოდენობის მიხედვით ქიმიურ პოტენციალს უწოდებენ.

i- კომპონენტის ქიმიური პოტენციალი განისაზღვრება კომპონენტისა და ფაზის ბუნებით, ასევე ტემპერატურით, წნევით, i - სა და სხვა დანარჩენი კომპონენტების კონცენტრაციით, რადგან ისინი ურთიერთქმედებენ ერთმანეთთან. ქიმიური პოტენციალი შეიძლება წარმოდგენილი იქნას როგორც ორი შესაქვების ჯამი:

$$\mu_i = \mu_i^0(T,P) + \mu_i(T,P,n_1,n_2,...,n_k) \quad (1.5)$$

სადაც μ_i^0 -განისაზღვრება როგორც კომპონენტის, ისე ფაზის თვისებებით, მაგრამ არ არის დამოკიდებული ფაზის შემადგენლობაზე.

სხვადასხვა ფაზაში მყოფი ერთი და იგივე კომპონენტის ქიმიური პოტენციალების შედარებით შესაძლებელია მსჯელობა ამ კომპონენტის ერთი ფაზიდან მეორეში გადასვლის ტენდენციაზე. მაგ. თუ ნივთიერების ქიმიური პოტენციალი კრისტალურ მდგომარეობაში მეტია ვიდრე ხსნარში მაშინ ნივთიერება გადადის ხსნარში და მისი გახსნა დასრულდება, როცა გახსნილი ნივთიერების ქიმიური პოტენციალი გაუტოლდება კრისტალთა ქიმიურ პოტენციალს.

1.3 იდეალური ხსნარის თერმოდინამიკა.

იდეალური ხსნარის თერმოდინამიკიდან ცნობილია, რომ ჯიბის ენერგია

$$G = H - TS = n_1(H_1^0 - TS_1^0 + RT \ln N_1) + n_2(H_2^0 - TS_2^0 + RT \ln N_2) + \quad (1.6)$$

(1.2) და (1.6) -ის გამოყენებით ხსნარის i-კომპონენტის პოტენციალი იქნება:

$$\mu_i = (\partial G / \partial n_i)_{(T,P,n_j(j \neq i))} = H_i^0 - TS_i^0 + RT \ln N_i$$

რადგან $(H_i^0 - TS_i^0)$ - არის სუფთა სითხის ქიმიური პოტენციალი μ_i^0 , ამიტომ

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln N_i \quad (1.7)$$

განსავეებული ხსნარებისათვის, როცა $N_i \rightarrow 0$, ქიმიური პოტენციალი უდრის სტანდარტულს $\mu_i = \mu_i^0$. რადგან სხვადასხვანაირად გამოსახული კონცენტრაციები ერთმანეთის პროპორციულია, ამიტომ

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i \quad (1.8)$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln m_i \quad (1.9)$$

სადაც μ_i^0 -და μ_i^0 i-კომპონენტის სტანდარტული პოტენციალებია და მოცემულ ტემპერატურაზე რიცხობრივად უდრის ქიმიურ პოტენციალს როცა $C_i=1$ და $m_i=1$.

1.3.1 ქიმიური პოტენციალის გამოყენების ზოგიერთი მაგალითი

- მყარი ტანის ხსნადობა. მყარი ტანის ქიმიური პოტენციალი μ_{aq} , ზომიერი წნევებისას დამოკიდებულია მხოლოდ ტემპერატურაზე. ნივთიერება გადადის ხსნარში მხოლოდ იმ შემთხვევაში თუ მისი პოტენციალი მყარ მდგომარეობაში მეტია ვიდრე ხსნარში μ_{ss} ; წონასწორობა (ხსნარის ნაჯერობა) მყარდება პოტენციალთა ტოლობისას:

$$\mu_{aq} = \mu_{ss} + RT \ln N_{aq}$$

ქედან

$$\ln N_{aq} = (\mu_{aq} - \mu_{ss}) / (RT)$$

საიდანაც

$$N_{aq} = \exp [(\mu_{aq} - \mu_{ss}) / (RT)] \quad (1.10)$$

- ნივთიერების განაწილება ორ შეურეველ ხსნარს შორის.

წონასწორობის პირობა იქნება:

$$\mu_1^0 + RT \ln N_1 = \mu_2^0 + RT \ln N_2$$

აქედან წონასწორობის კონცენტრაციების შეფარდება იქნება:

$$N_1/N_2 = \exp[(\mu_2^0 - \mu_1^0)/(RT)] \quad (1.11)$$

- აირის წნევა მისი ხსნარის ზედაპირზე.

წონასწორობის პირობა იქნება:

$$\mu_{\text{აირი}}^0 + RT \ln P = \mu_{\text{ხს}}^0 + RT \ln N$$

$$\ln(P/N) = (\mu_{\text{ხს}}^0 - \mu_{\text{აირი}}^0) / (RT)$$

$$P/N = \exp[(\mu_{\text{ხს}}^0 - \mu_{\text{აირი}}^0)/(RT)] = K_3$$

$$\text{ან } P = K_3 N$$

$$(1.12)$$

სადაც K_3 - პენრის კოეფიციენტი და უდრის:

$$K_3 = \exp[(\mu_{\text{ხს}}^0 - \mu_{\text{აირი}}^0)/(RT)]$$

(1.12) განტოლება გამოხატავს პენრის კანონს: ხსნარში გახსნილი აირის პარციალური წნევა პროპორციულია მისი მოლური წილისა.

- იდეალური ხსნარის კომპონენტთა ორთქლის წნევა.

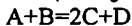
ხსნარის ზედაპირზე მყოფი ორთქლის წნევა გამოიხატება რაულ-პენრის გაერთიანებული კანონით:

$$P_i = P_i(\text{ნაჯ}) N_i \quad (1.13)$$

იგი გამოხატავს, როგორც გამხსნელის P_i , ისე გახსნილი ნივთიერებების $P_i(\text{ნაჯ})$ ორთქლის წნევას.

- ქიმიური რეაქციის წონასწორობა.

დაუშვათ, ხსნარში მიმდინარეობს რეაქცია:



საწყისი ნივთიერებების (A,B) გარდაქმნა რეაქციის პროდუქტებად (C,D) იწარმოებს მანამ, სანამ საწყისი ნივთიერებებსა და რეაქციის პროდუქტებს შორის არ დამყარდება ქიმიური პოტენციალთა ჯამების ტოლობა:

$$\mu_A + \mu_B = 2\mu_C + \mu_D$$

$$\text{ან } \mu_A^0 + RT \ln N_A + \mu_B^0 + RT \ln N_B = 2(\mu_C^0 + RT \ln N_C) + \mu_D^0 + RT \ln N_D$$

$$\mu_A^0 + \mu_B^0 - 2\mu_C^0 - \mu_D^0 = RT \ln [(N_C^2 N_D) / (N_A N_B)]$$

$$N_C^2 N_D / N_A N_B = K$$

სადაც K -წონასწორობის კოეფიციენტი. ვინაიდან $\mu_i^0 = G_i^0$,

სადაც G_i^0 1 მოლი i -ნივთიერების წარმოქმნის ჯიბის ენერგიაა, ამიტომ:

$$\mu_A^0 + \mu_B^0 - 2\mu_C^0 - \mu_D^0 = -\Delta G^0$$

მაშინ

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

$$(1.14)$$

1.4 რეალური ხსნარები. აქტივობა.

განზავებულ ხსნარებში გახსნილი ნივთიერების მოლეკულები დაშორებული არიან ერთმანეთისაგან გამხსნელის მოლეკულების დიდი რაოდენობით, ამიტომ ასეთ ხსნარში ადგილი აქვს ურთიერთობას არა გახსნილ ნივთიერებათა მოლეკულებს შორის, არამედ გახსნილი ნივთიერების გამხსნელთან ურთიერთობას. ამიტომ ქიმიური პოტენციალი წრფულ დამოკიდებულებაშია კონცენტრაციის ლოგარითმთან ($\ln N_A$), ანუ

$$\mu_A = \mu^0 + RT \ln N_A$$

მაღალი კონცენტრაციის ხსნარის ქიმიური პოტენციალი μ_A უდრის სუფთა A-ნივთიერების სტანდარტულ პოტენციალს.

A -ნივთიერების რეალური კონცენტრაციისათვის ქიმიური პოტენციალის გამოსახატავად განტოლებებში საჭიროა შეყვანილ იქნას შესწორება γ_i მამრავლის სახით, რომელსაც უწოდებენ აქტივობის კოეფიციენტს:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i N_i \quad (1.15)$$

ე.ი. რეალური ხსნარი იქცევა ისე, როგორც $\gamma_i N_i$ -მოლური წილის მქონე იდეალური ხსნარი (ნაცვლად N_i -ის წილისა). γ_N - სიდიდეს უწოდებენ ხსნარში ნივთიერების აქტივობას, ხოლო γ_- -ს აქტივობის კოეფიციენტს:

$$a_i = \gamma_i N_i \quad (1.16)$$

ამიტომ მისი გამოყენებით:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (1.17)$$

კონცენტრაციის აქტივობით შეცვლილი ყველა იდეალური ხსნარის განტოლება ვარგისია რეალური ხსნარებისათვის.

1.5 ელექტროლიტების აქტივობის კოეფიციენტები.

ელექტროლიტებს უწოდებენ ისეთ ქიმიურ ნაერთებს, რომელთა წყალხსნარები ატარებენ ელექტრულ დენს, რაც გამოწვეულია იმით, რომ ელექტროლიტების მოლეკულათა დისოციაციის შედეგად წარმოიქმნება მუხტის მატარებელი ნაწილაკები – იონები. ხსნარში ელექტროლიტის ქიმიური პოტენციალი განისაზღვრება შემდეგი განტოლებით:

$$\mu_{Me_{v_+} A_{v_-}} = \mu_{Me_{v_+} A_{v_-}}^0 + RT \ln a_{Me_{v_+} A_{v_-}} \quad (1.18)$$

საგულისხმოა, რომ იონთა შორის ელექტროსტატიკური ურთიერთობა მანძილის გაზრდით მცირდება, მაგრამ არ ქრება. ამიტომ ელექტროლიტის ხსნარი დიდი განზაუებითაც არ ხდება იდეალური.

აქტივობა, რომ გამოიხატოს კონცენტრაციით (მოლალობით) და აქტივობის კოეფიციენტით, უკანასკნელისათვის გათვალისწინებული უნდა იქნეს საშუალო იონური აქტივობის კოეფიციენტი $\gamma_{\pm}$ (რადგან ცალკეული იონის აქტივობის ექსპერიმენტით დადგენა და მისი გათვლა ვერ ხერხდება):

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_{+}^{v_+} + \gamma_{-}^{v_-})^{1/(v_+ + v_-)} \quad (1.19)$$

ამიტომ ხსნარში ელექტროლიტის საშუალო იონური აქტივობის განსაზღვრა და აგრეთვე (ექსპერიმენტით აქტივობის დადგენის შედეგად) საშუალო აქტივობის კოეფიციენტის გასათვლელად გამოიყენება შემდეგი განტოლება:

$$a_{Me_{v_+} A_{v_-}} = v_+^{v_+} v_-^{v_-} m_{Me_{v_+} A_{v_-}}^{\nu_+ + \nu_-} \gamma_{\pm}^{\nu_+ + \nu_-} \quad (1.20)$$

მაგ. ზოგიერთი მარილის საშუალო იონური აქტივობა იქნება:

$$a_{NaCl} = m^2 \gamma_{\pm}^2; \quad a_{CaCl_2} = 4m^3 \gamma_{\pm}^3; \quad a_{CuSO_4} = m^2 \gamma_{\pm}^2; \quad a_{LaCl_3} = 27m^4 \gamma_{\pm}^4;$$

$$a_{Fe_2(SO_4)_3} = 108m^5 \gamma_{\pm}^5; \quad \text{სადაც } m\text{-ს მარილის მოლალური კონცენტრაციაა.}$$

არასრული დისოციაციის გასათვლელ აქტივობის კოეფიციენტში უნდა იყოს გათვალისწინებული დისოციაციის ხარისხი.

ელექტროლიტების აქტივობის კოეფიციენტების განსაზღვრის მეთოდები მოცემულია ელექტროქიმიის სახემძღვანელოებში [3, 4].

1.6 იონთა ჰიდრატაციის გავლენა აქტივობის კოეფიციენტზე

იონთა ჰიდრატაცია ხორციელდება წყლის მოლეკულების შებოჭვით, რაც ამცირებს ხსნარში ნაწილაკთა საერთო რიცხვს. ზოგ შემთხვევაში მთელი წყალი შეიძლება შებოჭილ იქნეს იონებით და მაშინ ნაწილაკთა საერთო რიცხვი უდრის იონთა რიცხვს. ხსნარში ელექტროლიტის კონცენტრაციის გაზრდა აქტივობის კოეფიციენტს ზრდის (იონთა ელექტროსტატიკური ურთიერთქმედების გამო), და იგი შეიძლება გახდეს მეტად დიდი (500-600).

ლიტერატურაში [1,2,4] ცხრილებში მოყვანილი აქტივობის კოეფიციენტები იძლევა შესაძლებლობას გამოიკეთოს შემდეგი კანონზომიერებანი:

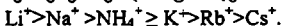
1. განზავებულ ხსნარებში აქტივობა მცირდება კონცენტრაციის გაზრდით, ად-წევს მინიმუმს და შემდგომ მეტად დიდ მნიშვნელობას იღებს.

2. ერთი და იგივე კათიონის მქონე ელექტროლიტის აქტივობის კოეფიციენტი მცირდება ანიონის მუხტის ზრდით $\gamma_{NaCl} > \gamma_{Na_2SO_4} > \gamma_{Na_3PO_4}$

3. ერთი და იგივე ანიონის შემთხვევაში ელექტროლიტის აქტივობის კოეფიციენტი ასევე მცირდება კათიონის მუხტის გაზრდით $\gamma_{NaCl} > \gamma_{CaCl_2} > \gamma_{LaCl_3}$ და სხ.

4. მრავალვალენტიან კათიონების ელექტროლიტებს უფრო მაღალი აქტივობის კოეფიციენტი აქვთ ვიდრე მრავალვალენტიანი ანიონების მქონე ელექტროლიტებს, რაც აიხსნება კათიონების ძლიერი, ხოლო ანიონების სუსტი ჰიდრატაციით.

5. ერთვალენტიანი კათიონებითა და ერთვალენტიანი ანიონებით Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^- წარმოქმნილი ელექტროლიტების აქტივობის კოეფიციენტები დამოკიდებულია კათიონების თვისებებზე და მცირდება შემდეგნაირად:



ჰიდროქსიდებისათვის ეს რიგი პირიქითაა.

6. ერთვალენტიანი ელექტროლიტებიდან ერთი და იგივე ანიონით ყველაზე დიდი აქტივობის კოეფიციენტი აქვთ მჟავებს (H^+ -კათიონით).

ყველაზე მაღალი აქტივობის კოეფიციენტი აქვს ურანილის პერქლორატს $\gamma=1457$, ხოლო ყველაზე დაბალი – ამონიუმის სულფატს $\gamma=0,0140$. [1,2]

თავი 2. მარტივი გახსნის თერმოდინამიკა.

გამოტუტვა არის მადნებიდან, კონცენტრატებიდან ან სხვა ნედლეულიდან წყალხსნარებით ცალკეული კომპონენტის გამოყოფის პროცესი. შერჩევითობა მიიღწევა სათანადო რეაგენტების გამოყოფნებით და იმ პირობების შექმნით (ტემპერატურა, კონცენტრაცია და სხ.), რომლის დროსაც ამოსაღები კომპონენტის ხსნარში გადაყვანის სიჩქარე დიდად განსხვავებულია სხვა შემადგენლებისაგან.

გამოტუტვა – პეტეროგენული პროცესია, რომელშიც მონაწილეობენ მყარი, თხევადი ან აირადი ფაზები. გამოტუტვის პროცესები ფიზიკურ-ქიმიური ხასიათის მიხედვით იყოფა ორ სახეობად:

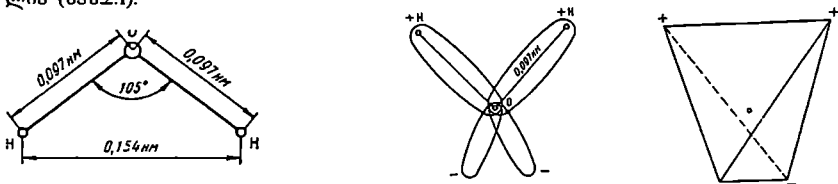
– მარტივი გახსნის პროცესი (ქიმიური რეაქციის გარეშე), როდესაც ლითონი გადადის ხსნარში იმ ნაერთის სახით, რომელშიც ის არის საწყის ნედლეულში. ძირითადად ესენია ტუტე ლითონების ქლორიდები: $NaCl$ -ქვამარილი, KCl -სილინი, $MgCl_2 \cdot KCl \cdot H_2O$ -კარნალიტი და სხ. მაგრამ ბუნებაში იშვიათად გეხდება წყალში ხსნადი მინერალები, ამიტომ, მარტივი გახსნისათვის საჭიროა ჩატარდეს მოსამზადებელი ოპერაციები, რათა ლითონი გადაყვანილ იქნას წყალში ხსნად ფორმაში;

- გამოტუტვა ქიმიური რეაქციით არის პროცესი, რომლის შედეგად ძნელად ხსნად მინერალში შეშავალი ლითონი გადადის ადვილად ხსნად ფორმაში, ბევრ შემთხვევაში ეს ხორციელდება მისი წინასწარი დამუშავებით (შეცხოვა, შედნობა, მასულფატიზებული გამოწვა ან სხ.). გამოტუტვის პროცესში მიმდინარეობს ჟანგვა-აღდგენითი ანიონგაცვლითი რეაქციები ლითონთა ოქსიდებსა და მჟავას ან ტუტეს შორის.

ნიეთიერების გახსნის პროცესის წონასწორობა განისაზღვრება ჯიბისი ენერგიის ცვლილებით. ნიეთიერება, რომელიც მონაწილეობს მარტივ გახსნაში, მყარ მდგომარეობაში წარმოქმნის იონურ კრისტალურ მესერს, ხოლო ხსნარში - ჰიდრატირებულ იონებს. ამიტომ მყარი ნიეთიერების გახსნისას ჯიბისი ენერგიის ცვლილება განისაზღვრება კრისტალური მესერისა და იონების ჰიდრატაციის ენერგიებით. უკანასკნელი დამოკიდებულია წყლის მოლეკულის თვისებებზე.

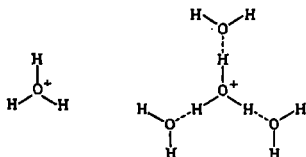
2.1 წყალი როგორც გამხსნელი.

დადგენილია, რომ წყლის მოლეკულას არა წრფიული აღნაგობა აქვს: წყალბადის ატომები ჟანგბადის ატომიდან დაშორებულია 0,0975მ-ით, ხოლო ერთ-მანეთისაგან 0,154 ნმ-ის მანძილით, H-O-H-ის ბმებს შორის კუთხე 105°-ის ტოლია (ნახ.2.1).



ნახ. 2.1 წყლის მოლეკულის აღნაგობა და ელექტრული პოლუსების გახლავება

წყლის იზოლირებული მოლეკულის დიპოლური მომენტი 1,84 დეზაის უდრის და მიმართულია კუთხის ბისექტრისით (დიპოლის უარყოფითი პოლუსი ჟანგბადის მხარესაა). სუფთა წყლის ელგამტარობა განპირობებულია დისოციაციით და 18°C-ზე უდრის $4,10^{-6}$ სიმ/მ. წყლის დისოციაცია ჩვეულებრივ გამოისახება შემდეგი განტოლებით: $H_2O <-----> H^+ + OH^-$ $K_w = 1,01 \cdot 10^{-14}$ გ.იონი²/ლ² (25°C), მაგრამ რადგან წყალბადის არაჰიდრატირებული იონის არსებობის ალბათობა ძალზე მცირეა ($1,10^{-190}$), ამიტომ მოლეკულებს შორის ურთიერთქმედება განაპირობებს ასოციატების წარმოქმნას წყალში: ჰიდროქსონიუმისა - H_3O^+ და ჰიდრატირებული ჰიდროქსონიუმ - $H_9O_4^+$ -იონების. მათი სტრუქტურული ფორმულაა:



წყლის დიელექტრიკული შედწევადობა ძლიერ მაღალია ($\epsilon = 87$, 80°C-ზე და 78,7 25°C-ზე). ამით აიხსნება წყლის, როგორც გამხსნელის მაღალი მადისოცირებული თვისება.

წყლის დიპოლური მოლეკულები, გასახსნელი კრისტალის ზედაპირზე მყოფ იონების ირგვლივ წარმოქმნიან ჰიდრატულ გარსს, რომელიც კრისტალში ასუსტებს იონთა შორის კაეშირს, რის გამოც ხდება მისი გახსნა.

2.2 იონთა ჰიდრატაციის ენერგია.

იონური კრისტალების წყალში გახსნილი კათიონები და ანიონები ხსნარში არსებობენ ჰიდრატირებული სახით. იონთა ჰიდრატაციის ენერგია ძირითადად განსაზღვრავს, როგორც მათი ხსნარში გადასვლის ისე წყალხსნარებიდან ლითონის გამოყოფის პროცესებს. ამიტომ აუცილებელია ჰიდრატაციის ენერგიის გათვლითი და ექსპერიმენტულად განსაზღვრის მეთოდების გაცნობა.

2.2.1 ჰიდრატაციის ენერგიის გამოსათვლელი ემპირული განტოლებები.

იონების წყალთან ურთიერთქმედებას (იონთა ჰიდრატაციას) რთული ხასიათი აქვს. იგი შეიძლება იყოს “ქიმიური ბუნების”, ე. ი. შეიძლება წარმოიქმნას კოორდინაციული ნაერთები იონებსა და წყლის მოლეკულებს შორის კოვალენტური ბმებით. ეს კაეშირები განპირობებულია იმით, რომ ჟანგბადის ატომებს გააჩნია გაუწყვილებელი ელექტრონები.

იონებსა და წყლის მოლეკულებს შორის ასევე მოქმედებენ ელექტროსტატიკური ძალები. იონურ ველში წყლის მოლეკულების მოხვედრისას ხდება მათი პოლარიზაცია, რის შედეგადაც იცვლება წყლის სტრუქტურა. გარდა ამისა (კონცენტრირებულ ხსნარში) შესაძლებელია გახსნილ იონებს შორის ურთიერთქმედება საწინააღმდეგო ნიშნის იონებთან, რაც იწვევს იონების ასოციატების (დიმერების, ტრიმერების და ა.შ.) წარმოქმნას.

ამჟამად არ არსებობს იონთა ჰიდრატაციის თერმოდინამიკური პარამეტრების გამოსათვლელი მეთოდიკა, რომელიც ასახავდა იონისა და გამხსნელის ურთიერთობის ყველა სახეობას. არსებული მოდელები (მ. ბორნის, კ. მიშენკოს, ა. სუხოტინის და სხ.) მოიცავენ მხოლოდ “ფიზიკური” ტიპის ურთიერთქმედებას. მაგრამ, თუ ხსნარში წარმოიქმნება კომპლექსები ე.ი. “ქიმიური” ბუნების ძალებს ექნება ადგილი, მაშინ ისინი ჭარბობენ ყველა დანარჩენს და ჰიდრატაციის ენერგიაში მათ შეაქვთ მნიშვნელოვანი წვლილი.

საკმაოდ მაღალი სიზუსტით გამოითვლება იონთა ჰიდრატაციის ენერგია შემდეგი ემპირული ფორმულებით:

1. მბორნის განტოლება:

$$\Delta H_{\text{ჰიდრ}} = -6,925 z^2 / (r_0 + \Delta) \quad (2.1)$$

სადაც $\Delta H_{\text{ჰიდრ}}$ -იონის ჰიდრატაციის ენტალპიაა კჯ/მოლი; z -იონის მუხტი, r_0 -იონის რადიუსი, ნმ; Δ -შესწორების მუდმივაა, რომელიც ანიონებისათვის 0,04, ხოლო კათიონებისთვის 0,08-ს ტოლია.

2. ექსპერიმენტთან კარგ დამთხვევას იძლევა განსაკუთრებით ტუტე ლითონებისთვის და ჰალოგენებისთვის კ. მიშენკოს განტოლება:

$$\Delta H_{\text{ჰიდრ}} = -N_A n z e \mu / 4 \pi \epsilon_0 (r_0 + r_{\text{H}_2\text{O}} \pm \beta)^2 \quad (2.2)$$

სადაც N_A -ავოგადროს რიცხვია, n -იონთან ახლოს არსებული წყლის მოლეკულების რიცხვი და უდრის 8-ს; z -იონის მუხტია (ნიშნის გარეშე); e -ელექტრონის მუხტია; μ -წყლის დიპოლური მომენტი; r_0 - იონის რადიუსი, ნმ; $r_{\text{H}_2\text{O}}$ - წყლის

ეფექტური რადიუსი, (მიღებულია 0,1936მ-ის ტოლად); β -შესწორება, რომელიც დაკავშირებულია წყლის მოლეკულაში დიპოლური მომენტის ასიმეტრიულობასთან. რადგან მანძილი დიპოლის ცენტრიდან კათიონებამდე მეტია, ვიდრე ანიონებამდე და ნაკლებია იონისა და წყლის მოლეკულის რადიუსების ($r_0 + r_{H_2O}$) ჯამზე, $\beta=0,025$ მ-ს.

(2.2) ფორმულაში ამ რიცხვების ჩასმით მიიღება:

$$\Delta H_{\text{ჰიდრ}} = -42,5Z / (r_0 + 0,193 \pm 0,025)^2 \text{ კჯ/მოლი} \quad (2.3)$$

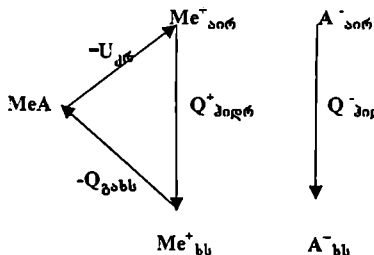
კ. მიშენკოს მეთოდით გამოთვლილი ენტალპიის, ასევე ენტროპიისა და ჯიბის ენერგიის მნიშვნელობები იხ. [1] (2.1 ცხრილში) ამ მონაცემების ანალიზიდან შეიძლება გაკეთდეს შემდეგი დასკვნა:

1. ენტალპია იზრდება იონის მუხტის კვადრატის პროპორციულად;
2. ჰიდრატაციის ენტალპია მცირდება იონის რადიუსის ზრდით. ლითიუმის ანომალია კი აიხსნება იმით, რომ მისი რადიუსი იზრდება წყალხსნარში ძლიერი ჰიდრატაციის შედეგად. ამასთან ლითიუმის ნორმალური პოტენციალი ტუტე ლითონებთან შედარებით ყველაზე უარყოფითია (-3,02)ე, ხოლო ნალ-ლობებში, სადაც ჰიდრატაცია არ ხდება, ლითიუმის პოტენციალი უფრო დადებითია ვიდრე სხვა ლითონებისა.

2.2.2. ჰიდრატაციის ენერგიის განსაზღვრა ექსპერიმენტული მეთოდით.

ექსპერიმენტული მეთოდი გულისხმობს შემდეგი ციკლის განხორციელებას:

1. კრისტალური მარილი გარდაიქმნება აირად იონებად - $Me^{+}_{\text{აირ}}$ და $A^{-}_{\text{აირ}}$, რომლის დროსაც შთაინთქმება კრისტალური მესერის ენერგიის ტოლი ენერგია ($-U_{\text{კრ}}$), ნახ. 2.2.



ნახ. 2.2. ჰიდრატაციის ციკლის სქემა.

2. აირადი იონები გადადიან ხსნარში; ამ დროს გამოყოფილი ენერგია ტოლია დადებითი და უარყოფითი იონების ჰიდრატაციების ენერგიების ჯამისა ($Q^{+}_{\text{ჰიდრ}} + Q^{-}_{\text{ჰიდრ}}$).

3. ხსნარებიდან გამოიყოფა მარილის კრისტალები, რომლის ენერგიაც უდრის მარილის გახსნის ენერგიას ($-Q_{\text{გახს}}$).
მიიღება განტოლება

$$-U_{\text{კრ}} + Q^{+}_{\text{ჰიდრ}} + Q^{-}_{\text{ჰიდრ}} - Q_{\text{გახს}} = 0$$

აქედან

$$Q^{+}_{\text{ჰიდრ}} + Q^{-}_{\text{ჰიდრ}} = Q^{\pm}_{\text{ჰიდრ}} = U_{\text{კრ}} + Q_{\text{გახს}}$$

ე.ი. იონთა ჰიდრატაციის ენერგია კრისტალური მესერის ენერგიისა და გახსნის სითბოს ჯამის ტოლია, ანუ ჰიდრატაციის ენერგიის განსაზღვრისთვის საჭიროა

კრისტალური მესერის ენერგიისა და გახსნის სითბოს ცოდნა. უკანასკნელს (Q_{გახს})—გან საზღვრავენ კალორიმეტრიული მეთოდით, ხოლო კრისტალური მესერის ენერგიას ანგარიშობენ ა. კაპუსტინსკის ნახევრად ემპირული ფორმულით:

$$U_{\text{კრ}} = 120,2 \frac{z_+ z_- v}{r_+ + r_-} \left(1 - \frac{0,0345}{r_+ + r_-} \right) \quad (2.4)$$

სადაც: $U_{\text{კრ}}$ —კრისტალური მესერის ენერგია, კჯ/მოლი; r_+ და r_- —კათიონისა და ანიონის კრისტალოქიმიური რადიუსებია, ნმ(გოლდშმიტის მიხედვით); z_+ და z_- —კათიონისა და ანიონის მუხტები, v —მარილის მოლეკულაში იონთა რიცხვია.

ამ ფორმულის მიხედვით კრისტალური მესერის სიმტკიცე (ენერგია) მატულობს ანიონისა და კათიონის მუხტებისა და იონთა რიცხვის გაზრდით და იონთა რადიუსის შემცირებით. ექსპერიმენტალურად კრისტალური მესერის ენერგიას საზღვრავენ ბორნ-გაბერის თერმოდინამიკური ციკლის გამოყენებითაც [1].

2.2.3. ჰიდრატაციის ენტროპია და ჯიბსის ენერგია

იონის ჰიდრატაციის ენტროპია წარმოადგენს ხსნარში და აირში მყოფი იონის ენტროპიების სხვაობას:

$$\Delta S^0_{\text{ჰიდრ}} = S^0_{\text{ხს}} - S^0_{\text{აირ}} + R \ln 22,4$$

სადაც დამატებითი წევრი $- R \ln 22,4 = 25,9$ ჯ/(მოლი K°) შეტანილია ფორმულაში, რათა გათვალისწინებულ იქნას აირში (1 მოლი 22,4 ლ-ზე) და ხსნარში (1 მოლი 1 ლ-ზე) მყოფი იონის სტანდარტულ მდგომარეობებს შორის განსხვავება.

მარილის ჰიდრატაციის ენტროპია შეიძლება განისაზღვროს გახსნის ციკლიდან კრისტალური მესრის ენტროპიისა და გახსნის ენტროპიის მონაცემებით. უკანასკნელი შეიძლება გაითვალისწინებოდეს ტემპერატურული დამოკიდებულებით ან სხვა მეთოდით.

ჰიდრატაციის ენტროპიის იონურ შემადგენლებად დაყოფისას H^+ -იონის ჰიდრატაციის ენტროპია მიიღება ნულის ტოლად. იონთა ენტროპიის პირობითი მნიშვნელობიდან აბსოლუტურზე გადასვლისას წყალხსნარში მყოფი პროტონის სტანდარტულ ენტროპიას ენიჭება განსაზღვრული მნიშვნელობა (0-დან $- 23$ ჯ/(მოლი 0K -მდე). ყველაზე საიმედოდ მიჩნეულია $S^0_{H^+_{aq}} = -14,2$ ჯ/(მოლი 0K),

რომელიც კარგად ეთანხმება კმიშჩენკოს მეთოდით გამოთვლილ $\Delta H^{H^+}_{\text{ჰიდრ}}$ -ს.

$\Delta S^0_{\text{ჰიდრ}}$ -ის ფარდობითი სიდიდეებიდან აბსოლუტურებზე გადასვლისას კათიონის შემთხვევაში ალგებრულად უნდა მიემატოს, ხოლო ანიონის შემთხვევაში — გამოაკლდეს $zS^0_{H^+_{aq}}$, სადაც, z — იონის მუხტია. აღსანიშნავია,

რომ $zS^0_{H^+_{aq}}$ -ის მცირე სიდიდის გამო ჰიდრატაციის ჯიბსის ენერგიის გამოთვლისას შესაძლებელია გამოყენებული იქნეს იონთა ჰიდრატაციის ენტროპიის, როგორც ფარდობითი, ისე აბსოლუტური მნიშვნელობები. ცხრილში 2.1 [I] მოყვანილი სხვადასხვა იონთა ჰიდრატაციის ენტროპიების შედარება იძლევა საშუალებას შემდეგი დასკვნებისათვის:

1. ჰიდრატაციის ენტროპია უარყოფითია, მიუხედავად იონთა ნიშნისა და მუხტის სიდიდისა ე.ი. ტემპერატურის გაზრდა $\Delta G_{\text{ჰიდრ}}$ -ას ზრდის (ანუ ჰიდრატაცია მცირდება).

ჰიდრატაციის ენტროპიის აბსოლუტური მნიშვნელობა ერთნაირი მუხტის მქონე იონებისთვის, მით მეტია, რაც მეტია ჰიდრატაციის სითბო.

ურთიერთკავშირს ენტროპიისა და ენთალპიის ცვლილებებს შორის, ერთატომიანი იონების ჰიდრატაციისას, გამოხატავს ს. ღრაკინისა და გ. კრესტოვის [6] ფორმულა:

$$\Delta S^0_{\text{ჰიდრ}} = A + B\Delta H^0_{\text{ჰიდრ}} / |z| \quad (2.5)$$

სადაც, $A \approx -84$ ჯ/(მოლი ^0K), $B \approx 0,35 \text{ K}^{-1}$.

3. ერთი და იგივე მუხტისა და ჰიდრატაციის სითბოს შემთხვევაში მრავალატომიანი იონებს გააჩნიათ უფრო დიდი აბსოლუტური ჰიდრატაციის ენერგია ვიდრე ერთატომიანებს.

2.1 ცხრილში [1] მოყვანილი იონთა ჰიდრატაციის ჯიბსის ენერგიები გათვლილია ფორმულით:

$$\Delta G^0_{\text{ჰიდრ}} = \Delta H^0_{\text{ჰიდრ}} - T\Delta S^0_{\text{ჰიდრ}}$$

რადგან ჰიდრატაციის ჯიბსის ენერგია და ენთალპია მცირედ განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან, ამ სიდიდეების დამოკიდებულების ხასიათი იონის მუხტისა და რადიუსისაგან ერთნაირია.

2.3. მარილთა გახსნა

2.3.1. გახსნის პროცესების ჯიბსის ენერგიის ანგარიში.

მარილთა გახსნის ციკლიდან ჩანს, რომ თერმოდინამიკურ ფუნქციათა ცვლილებები ერთმანეთთან არიან დაკავშირებული:

$$\Delta H^{\pm}_{\text{გახს}} = \Delta H^{\pm}_{\text{ჰიდრ}} - \Delta H^{\pm}_{\text{კრ}}$$

$$\Delta S^{\pm}_{\text{გახს}} = \Delta S^{\pm}_{\text{ჰიდრ}} - \Delta S^{\pm}_{\text{კრ}}$$

$$\Delta G^{\pm}_{\text{გახს}} = \Delta G^{\pm}_{\text{ჰიდრ}} - \Delta G^{\pm}_{\text{კრ}}$$

$$\Delta G^{\pm}_{\text{გახს}} = \Delta H^{\pm}_{\text{გახს}} - T\Delta S^{\pm}_{\text{გახს}}$$

ანალოგიური თანაფარდობანი სამართლიანია ამ ფუნქციების იონურ შემადგენლობებისთვისაც, ამიტომ თუ ცნობილია $\Delta H^0_{\text{ჰიდრ}}$, $\Delta S^0_{\text{ჰიდრ}}$, $\Delta H^0_{\text{კრ}}$, $\Delta S^0_{\text{კრ}}$ შეიძლება განისაზღვროს გახსნის პროცესის ენთალპია, ენტროპია და ჯიბსის ენერგია. მაგრამ თუ საწყისი მონაცემები ცხრილში არ არის, ენთალპია შეიძლება გამოითვალოს (2.1), (2.3) ფორმულებით, ხოლო გახსნის იონური ენტროპია შემდეგი ემპირიული განტოლებებით (ჯ/მოლი ^0K):

$$\text{ერთმუხტიანი ანიონისთვის } \Delta S^0_{\text{გახს}} = 144,3 - 11,2/r \quad (2.6)$$

$$\text{ორმუხტიანი კატიონებისათვის } \Delta S^0_{\text{გახს}} = 122,2 - 20,8/r \quad (2.7)$$

$$\text{ერთმუხტიანი კათიონებისათვის } \Delta S^0_{\text{გახს}} = 170,7 - 27,6/r \quad (2.8)$$

სადაც r -იონის თერმოქიმიური რადიუსია.

აირადი იონებიდან კრისტალური მესრის წარმოქმნის ენტროპია (ჯ/მოლი $^{\circ}\text{K}$) განისაზღვრება ემპირიული ფორმულით:

$$\Delta S^0_{\text{კრ}} = 107,5\nu + 0,63 \left(\frac{\nu_{\text{d}} Z_{\text{d}}^2}{r_{\text{d}}} + \frac{\nu_{\text{a}} Z_{\text{a}}^2}{r_{\text{a}}} \right) \quad (2.9)$$

სადაც, ν_{d} , ν_{a} და ν - კათიონების, ანიონებისა და ნივთიერების მოლეკულაში იონთა ჯამური რიცხვია; Z - იონის მუხტი, r - იონის რადიუსი, ნმ.

2.3.2. მარილთა გახსნასა და იონთა თვისებებს შორის კავშირი

იონური კრისტალის გახსნის პროცესი შეიძლება გამოიხატოს შემდეგი განტოლებით:

$$\text{Me}_{\nu+} \text{A}_{\nu-} (\text{მყ}) \rightleftharpoons \nu_{+} \text{Me}_{(\text{ხს})}^{Z+} + \nu_{-} \text{A}_{(\text{ხს})}^{Z-} \quad K = a_{\text{Me}}^{Z+} \cdot a_{\text{A}}^{Z-}$$

წონასწორობის მუდმივის (K)-ს გამოთვლა შესაძლებელია, თუ ცნობილია მარილის გახსნის ჯიბის ენერგია, ხოლო ხსნადობა შესაძლებელია გამოითვალოს თერმოდინამიკური სიდიდეებით. ხსნადობასა და ჯიბის ენერგიას (ასევე ენთალპიას და ენტროპიას) შორის არსებობს შემდეგი დამოკიდებულება:

$$\nu RT \ln a = -\Delta G^{\pm}_{\text{გახს}} = -\Delta H^{\pm}_{\text{გახს}} + T \Delta S^{\pm}_{\text{გახს}} \quad (2.10)$$

სადაც, ν - იონთა რიცხვია, მარილში; a - მარილის აქტივობა გაჯერებულ ხსნარში; $\Delta G^{\pm}_{\text{გახს}}$, $\Delta H^{\pm}_{\text{გახს}}$ და $\Delta S^{\pm}_{\text{გახს}}$ - შესაბამისად მარილის გახსნის პროცესის ჯიბის ენერგია, ენთალპია და ენტროპია.

აღსანიშნავია, რომ თერმოდინამიკური სიდიდეებით ხსნადობის განსაზღვრა (2.10) ფორმულით შესაძლებელია მხოლოდ მცირედ ხსნადი ნივთიერებისათვის, როცა აქტივობა ნაჯერ ხსნარში პრაქტიკულად კონცენტრაციის ტოლია (აქტივობის კოეფიციენტი $\gamma \cong 1$). სხვა შემთხვევაში უნდა მიღებულ იქნას, რომ აქტივობა კონცენტრაციის პროპორციულია, ანუ ნაჯერ ხსნარში მარილის აქტივობის დიდი მნიშვნელობა შეესაბამება მაღალ ხსნადობას, ხოლო პატარა - დაბალს. მაშინ (2.10) განტოლების მიხედვით შესაძლებელია თვისობრივად შეფასდეს სხვადასხვა მარილების ხსნადობა. ამის საფუძველზე კ. იაციმირსკიმ მარილთა ხსნადობა წარმოადგინა იონთა რადიუსების შემდეგი დამოკიდებულებით:

1. ხსნადობის მინიმალური მნიშვნელობა მიიღწევა მარილთა კათიონისა და ანიონის რადიუსების შემდეგი შეფარდებებით: MeA - ტიპის მარილისათვის - $r/r_{\text{a}}=0,7$; MeA_2 -ის, - $r/r_{\text{a}}=1,1$; Me_2A -ის - $r/r_{\text{a}}=0,4+0,6$. უდიდესი

ხსნადობა გააჩნია მარილებს, რომელთა კათიონისა და ანიონის რადიუსებს შორის არის მაქსიმალური სხვაობა.

2. ხსნადობა დამოკიდებულია იონების აბსოლუტური ზომებისაგან. მცირე ხსნადობა გააჩნიათ: – MeA -ტიპის მარილებს, რომელთა ორივე იონის რადიუსი მინიმალურია, ხოლო MeA_2 და Me_2A -ს ტიპის მარილებს, რომელთა ორივე იონის რადიუსი მინიმალურიცაა და მაქსიმალურიც.

3. მარილთა ხსნადობა დამოკიდებულია კათიონთა და ანიონთა მუხტებზე. ასე მაგალითად: ორმუხტიანი კათიონისა და ერთმუხტიანი ანიონისაგან (MeA_2) შედგენილი მარილების ხსნადობა, როდესაც $r_+ \gg r_-$ ბევრად მეტია, ხოლო როდესაც $r_+ \approx r_-$ – ბევრად ნაკლები, ვიდრე ანალოგიურ შემთხვევაში MeA -ტიპის მარილთა ხსნადობა. ამგვარად, იონთა რადიუსების შეფარდების შეცვლისას ხსნადობა, მით უფრო მკვეთრად იცვლება, რაც უფრო განსხვავებულია იონთა მუხტები. ამ კანონზომიერებით აიხსნება ის მოჩვენებითი ანომალური განსხვავება მარილების ხსნადობაში, რომელებიც შედგებიან ქიმიური თვისებებით მსგავსი იონებისგან, მაგ.: LiCl და LiF ; CaCl_2 და CaF_2 ამ მარილებში პირველი წყვილი მარილების ხსნადობა უკეთესია ვიდრე მეორის, მიუხედავად იმისა, რომ ამ წყვილებში ერთიდაიგივე კათიონები და მსგავსი თვისებების ანიონებია. ყველა ამ შემთხვევაში განსხვავება ხსნადობაში აიხსნება ანიონების და კათიონების რადიუსების შეფარდებით:

$r_{\text{Li}^+}/r_{\text{Cl}^-} \approx 0,4$; $r_{\text{Li}^+}/r_{\text{F}^-} \approx 0,6$; $r_{\text{Ca}^{2+}}/r_{\text{Cl}^-} \approx 0,6$; $r_{\text{Ca}^{2+}}/r_{\text{F}^-} \approx 0,8$ რაც ნაკლებია ეს ფარდობა მით უკეთესია ხსნადობა.

ხსნადობაზე მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს იონის ფორმა: სფერული ფორმიდან მკვეთრი გადახრა ამცირებს ჰიდრატაციის სითბოს და მარილთა ხსნადობას. ამით აიხსნება კალიუმის, რუბიდიუმისა და ცეზიუმის ჰალოგენატების (ქლორატების, ბრომატებისა და იოდატების) მცირე ხსნადობა ამავე ლითონების ჰალოგენიდებთან შედარებით.

ჰიდრატაციის სითბო და ხსნადობა მეტი აქვთ იმ მარილებს, რომელთა იონებს გააჩნიათ წყლის მოლეკულებთან ურთიერთქმედების უნარი (წყალბადური ბმის წარმოქმნით). კომპლექსურ იონში პოლარული ჯგუფების არსებობა ზრდის მარილის კრისტალური მესრის ენერგიას და ამცირებს მის ხსნადობას.

თავი 3. ქიმიური რეაქციებით მიმდინარე გამოტუტვის პროცესის

თერმოდინამიკა

3.1. რეაგენტის ხარჯისა და წონასწორობის კონსტანტას შორის კავშირი.

ტექნოლოგიური პროცესის ერთ-ერთ ძირითადი ტექნიკურ-ეკონომიკური მაჩვენებელია რეაგენტის კუთრი ხარჯი (ხარჯვითი კოეფიციენტი). თუ გამოტუტვისას ხსნარში გადადიან ნივთიერებები ქიმიური რეაქციის შედეგად, მაშინ პროცესის განსაზოტრეელებლად აუცილებელია რეაგენტის მინიმალური ხარჯის დადგენა, რომელიც განისაზღვრება რეაქციის წონასწორობის კონცენტრაციული კონსტანტით.

გამოტუტვის რეაქცია ზოგადი სახით შეიძლება გამოისახოს განტოლებით:

$$aA_{გყ} + bB_{ხსნ} + dD_{ხსნ} = \ell L_{ხსნ} + mM_{ხსნ} + nN_{გყ} \quad (3.1)$$

სადაც A არის ნივთიერება საწყის მასალაში, B - ძირითადი რეაგენტი, D- ხსნარის კომპონენტი, რომელიც მონაწილეობას ღებულობს გამოტუტვაში, L - რეაქციის ძირითადი პროდუქტი, M და N გამოტუტვის პროცესში წარმოქმნილი ხსნადი და უხსნადი ნივთიერება.

როდესაც მყარი ნივთიერებები წარმოადგენენ დამოუკიდებელ ფაზებს, წონასწორობის კონცენტრაციული კონსტანტა გამოისახება შემდეგი სახით:

$$K_{(C)} = [L]^{\ell} [M]^m / [B]^b [D]^d \quad (3.2)$$

სადაც კვადრატულ ფრჩხილებში არიან წონასწორობის კონცენტრაციები, მოლი/ლ; B და D წონასწორობის კონცენტრაციები შეესაბამებიან მათ რეაქციაში შეუსვლელ რაოდენობებს.

1 მოლ A-ზე B-ს კუთრი ხარჯი აღენიშნოტ მოლებში r_B -თი, შესაბამისად D-ს კუთრი ხარჯი - r_D -თი; A-ს L-ში გადასვლის წონასწორობის ხარჯი (ანუ გამოსატუტტი ნივთიერების ხსნარში გადასვლის ხარისხი) აღენიშნოტ x-ით. მაშინ 1 მოლი A-ს საწყისი რაოდენობიდან წონასწორობის დამყარების შემდეგ დარჩება $r_B - x(b/a)$ მოლი B და $r_D - x(d/a)$ მოლი D და წარმოიქმნება $x(\ell/a)$ მოლი L და $x(m/a)$ მოლი M.

იმისათვის, რომ რაოდენობებიდან გადავიდეთ კონცენტრაციებზე აუცილებელია ხსნარების მოცულობების გათვალისწინება. საწყისი მყარი ნივთიერების მასის ერთეულზე მოსული ხსნარის მოცულობა ხსნ მყ, გამოტუტვის რეეიმის მნიშვნელოვანი პარამეტრია. ანალოგიური სიდიდე

ხსნარის ზვედრითი მოცულობა (ლიტრი 1 მოლ A -ზე) - აღვნიშნოთ V-თი, მაშინ

$$[B] = \frac{r_B - xb/a}{V}; \quad [D] = \frac{r_D - xd/a}{V}; \quad [L] = \frac{x\ell/a}{V}; \quad [M] = \frac{xm/a}{V}$$

$$K_{(C)} = \frac{(x\ell/a)^\ell (xm/a)^m}{(r_B - xb/a)^b (r_D - xd/a)^d} V^{b+d-\ell-m} \quad (3.3)$$

თუ რეაქციაში მონაწილეობს აირი მუდმივი წნევით, მაშინ (3.3)-ს ექნება შემდეგი სახე:

$$K_{(C)} = \frac{(x\ell/a)^\ell (xm/a)^m}{(r_B - xb/a)^b P_D^d} V^{b-\ell-m} \quad (3.4)$$

თუ რეაქცია მიმდინარეობს მუდმივ pH-ზე და M წარმოადგენს H^+ -ს ან OH^- -ს, მაშინ (3.3)-ს ექნება სახე:

$$K_{(C)} = \frac{(x\ell/a)^\ell [M]^m}{(r_B - xb/a)^b (r_D - xd/a)^d} V^{b+d-\ell} \quad (3.5)$$

(3.3)-(3.5) განტოლებები შეიძლება გამოვიყენოთ: 1. მოცემული ხარჯვითი ნორმების ან ხსნარის ზვედრითი მოცულობის მიხედვით გამოსათვლელად. მაგრამ ამ გათვლებს მხოლოდ მოსინჯვითი მნიშვნელობა აქვს. 2. უფრო მნიშვნელოვანია რეაგენტის მინიმალური ხარჯის გამოთვლა.

მაგალითი. გავითვალთ ძირითადი B რეაგენტის მინიმალური ზვედრითი ხარჯი. ჩავთვალოთ, რომ r_D და V-ს მნიშვნელობები ცნობილია. B-ს მინიმალური ხარჯი, რომელიც პასუხობს პირობას $x=1$, აღვნიშნოთ r_B^0 -თი. მაშინ:

$$K_{(C)} = \frac{(\ell/a)^\ell [m/a]^m}{(r_B^0 - b/a)^b (r_D - d/a)^d} V^{b+d-\ell-m} \quad (3.6)$$

თუ $K_{(C)}$ -ს გავაერთიანებთ მუდმივ და მოცემულ სიდიდეებთან მივიღებთ:

$$K_{\text{ფ}} = K_{(C)} \frac{(r_D - d/a)^d}{(\ell/a)^\ell [m/a]^m} V^{\ell+m-b-d} \quad (3.7)$$

$$\text{მაშინ } (r_B^0 - b/a)^b = 1/K_{\text{ფ}}$$

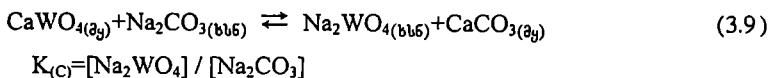
$$\text{და } r_B^0 = b/a + (1/K_{\text{ფ}})^{1/b} \quad (3.8)$$

ამრიგად, ნივთიერების სრული გადასვლისას წონასწორულ ხსნარში B რეაგენტის ხარჯი შედგება რეაქციაში შესული - b/a და წონასწორობის

არსებობის მიხედვით აუცილებელი მინიმალური – $(1/K_f)^{1/b}$ რაოდენობე-
ბისაგან. რეაგენტის სტექიომეტრულად საჭირო b/a ნივთიერებისაგან
განსხვავებით r_B^0 -ს შეიძლება ვუწოდოთ თერმოდინამიკურად საჭირო
რაოდენობა, ხოლო $(1/K_f)^{1/b}$ სიდიდეს – B რეაგენტის თერმოდინამიკური
სიჭარბე, კინეტიკური სიჭარბე მეტია თერმოდინამიკურ სიჭარბეზე და
გამოიყენება პროცესის სიჩქარის გასაზრდელად.

განვიხილოთ ძირითადი რეაგენტის თერმოდინამიკურად აუცილებელი რაო-
დენობისა და თერმოდინამიკური სიჭარბის გამოთვლის მეთოდები
კონკრეტულ მაგალითებზე:

მაგალითი 1. მინერალ შეელიტიდან ვოლფრამის გამოტუტვა სოდის
ხსნარით:



1 მოლი შეელიტის დაშლისა და ხსნარის V მოცულობისას მივიღებთ:

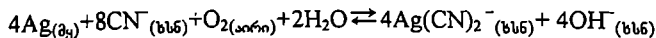
$$K_{(C)} = \frac{1/V}{(r_{\text{Na}_2\text{CO}_3} - 1)/V} = \frac{1}{r_{\text{Na}_2\text{CO}_3} - 1} \text{ და } K_f = K_{(C)};$$

1 მოლ შეელიტზე თერმოდინამიკურად საჭირო სოდა შეადგენს:

$$r_{\text{Na}_2\text{CO}_3}^0 = 1 + 1/K_f = 1 + 1/K_{(C)}$$

ანუ თერმოდინამიკურად აუცილებელი ხარჯი – 1 მოლია და
თერმოდინამიკური სიჭარბე – $1/K_{(C)}$

მაგალითი 2. თვითნაბადი ვერცხლის გამოტუტვა ციანიდის ხსნარით
ჰაერის ჟანგბადით დაჟანგვისას ($\text{pH}=12$):



$$K_{(C)} = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]^4 [\text{OH}^-]^4}{[\text{CN}^-]^8 \cdot P_{\text{O}_2}}$$

იმის გათვალისწინებით, რომ OH^- -იონების კონცენტრაცია შეინარჩუნება მოცემულ დონეზე ($\text{pH}=\text{const}$) და O_2 -ის წნევა არ არის დამოკიდებული ვერცხლის გახსნილ რაოდენობაზე, V ლიტრ ხსნარში გადასულ 1 მოლზე გათვლილ ვერცხლისათვის გვექნება:

$$K_{(\text{C})} = \frac{(1/V)^4 [\text{OH}^-]^4}{\{(r_{\text{CN}^-} - 2)/V\}^8 P_{\text{O}_2}} = \frac{V^4 [\text{OH}^-]^4}{(r_{\text{CN}^-} - 2)^8 P_{\text{O}_2}}; \quad K_{\text{F}} = K_{(\text{C})} P_{\text{O}_2} / V^4 \cdot [\text{OH}^-]^4$$

ციანიდის თერმოდინამიკურად საჭირო ხარჯი:

$$r_{\text{CN}^-}^0 = 2 + (1/K_{\text{F}})^{1/8} = 2 + \frac{\{V[\text{OH}^-]\}^{1/2}}{(K_{(\text{C})} P_{\text{O}_2})^{1/8}}$$

ანუ თერმოდინამიკურად აუცილებელი ხარჯი ორი მოლია, ხოლო თერმოდინამიკურად საჭირო სიჭარბე იქნება $\{V[\text{OH}^-]\}^{1/2}/(K_{(\text{C})} P_{\text{O}_2})^{1/8}$

ამრიგად, ძირითადი რეაგენტის თერმოდინამიკური სიჭარბე განისაზღვრება K_{F} -საგან, რომელიც $K_{(\text{C})}$ -ს გარდა შეიცავს სხვა რეაგენტების ხარჯსა და **ხსნ მე** ფარდობას. ჩვეულებრივ გამოსახულების (3,7) მარჯვენა მხარეს თანამამრავლი, რომელიც $K_{(\text{C})}$ -ს ავსებს K_{F} -მდე იცვლება საკმაოდ ვიწრო ფარგლებში და ძირითად როლს თამაშობს წონასწორობის კონცენტრაციული კონსტანტა. თუ $K_{(\text{C})} \rightarrow \infty$, ე.ი. რეაქცია პრაქტიკულად შეუქცევადია, რეაგენტის თერმოდინამიკური სიჭარბე საჭირო არ არის.

თუ $K_{(\text{C})} \rightarrow 0$, გამოსატუტი ნივთიერების სრული გადაყვანისათვის წონასწორობულ ხსნარში საჭიროა რეაგენტის უსასრულოდ დიდი ხარჯი. ამრიგად, რაც უფრო დიდია $K_{(\text{C})}$, თერმოდინამიკურად მით უკეთესია რეაქციისათვის, რომელიც საფუძვლად უდევს გამოტუტვას.

ამიტომ $K_{(\text{C})}$ -ს სიდიდის მიხედვით შეიძლება ვიმსჯელოთ ამა თუ იმ რეაქციის გამოყენების შესაძლებლობაზე.

3.2. წონასწორობი კონსტანტას ექსპერიმენტული განსაზღვრა

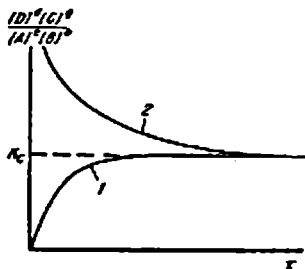
ზოგადი სახის რეაქციის: $aA + bB \rightleftharpoons dD + eG$ წონასწორობის კონსტანტა ტოლია:

$$K_{\text{F}} = \frac{a_{\text{D}}^d a_{\text{G}}^e}{a_{\text{A}}^a a_{\text{B}}^b} = \frac{[\text{D}]^d [\text{G}]^e}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b} \frac{\gamma_{\text{D}}^d \gamma_{\text{G}}^e}{\gamma_{\text{A}}^a \gamma_{\text{B}}^b} = K_{\text{C}} \frac{\gamma_{\text{D}}^d \gamma_{\text{G}}^e}{\gamma_{\text{A}}^a \gamma_{\text{B}}^b} \quad (3.11)$$

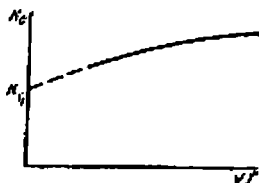
სადაც: a_i არის აქტივობა და γ_i - აქტივობის კოეფიციენტი, წონასწორობის დამყარების შემდეგ.

წონასწორობის კონსტანტას ექსპერიმენტული განსაზღვრისათვის იღებენ ნივთიერების საწყის კონცენტრაციებს წონასწორობის დამყარების მომენტამდე. წონასწორობა მიიღწევა, როცა იქნება კონცენტრაციების შეფარდება $[D]^d [G]^g / [A]^a [B]^b$ რომელიც K_C -ს ტოლია (ნახ. 3.1).

100°C ტემპერატურამდე ექსპერიმენტი რთული არ არის. საჭიროა მხოლოდ თერმოსტატი და სარეველიანი რეაქტორი. უფრო მაღალ ტემპერატურაზე და წნევაზე ექსპერიმენტი რთულდება. რადგანაც ჭეშმარიტი (თერმოდინამიკური) წონასწორობის კონსტანტა (K_C) მუდმივი სიდიდეა, ამიტომ გადასვლა კონცენტრაციული კონსტანტიდან წონასწორობაზე შესაძლებელია თუ ცნობილია აქტივობის კოეფიციენტები, ან თუ K_C განისაზღვრება ძალიან განზავებულ ხსნარში, რადგან როცა $\gamma_i = 1$, $K_C = K_F$. ამისათვის იკვლევენ K_C -ს დამოკიდებულებას ხსნარის იონური ძალისაგან (I) და ექსტრაპოლაციით ნახულობენ K_F , როცა $I=0$ (ნახ. 3.2).



ნახ.3.1 რეაქციის წონასწორობის კონცენტრაციული კონსტანტის (K_C)-ს განსაზღვრა: 1. პირდაპირი რეაქცია, 2. უკურეაქცია



ნახ.3.2 წონასწორობის კონცენტრაციული კონსტანტის (K_C)-ს დამოკიდებულება იონური ძალისაგან ($\sqrt{I}$).

აღსანიშნავია რომ რეაგენტების ხარჯის დასადგენად საჭიროა არა ჭეშმარიტი წონასწორობის კონსტანტის (K_F)-ს, არამედ რეაქციის წონასწორობის კონცენტრაციული მუდმივას (K_C) ცოდნა. ჭეშმარიტი წონასწორობის მუდმივა (K_F) საჭიროა შემდგომ – რეაქციის ენთალპიისა და ენტროპიის გამოსათვლელად ცნობილი ფორმულის მიხედვით:

$$\ln K_F = -\Delta H^0 / (RT) + \Delta S^0 / R$$

3.3. წონასწორობის კონსტანტის გამოთვლის მეთოდები

კონცენტრაციული და თერმოდინამიკური წონასწორობის მუდმივები მცირედ განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან. ამიტომ რეაგენტის ხარჯის წინასწარი შეფასებისათვის შეიძლება გამოყენებული იქნას წონასწორობის კონსტანტა (K_f), უკანასკნელი გამოითვლება თერმოდინამიკური ფუნქციით. კერძოდ, ჯიბსის ენერგიის ცვლილებით (ΔG^0), რომელიც დაკავშირებულია მასთან შემდეგი ფორმულით:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_f \quad (3.12)$$

$$\text{საიდანაც } \lg K_f = -\Delta G^0 / RT \cdot 2,3 = -\Delta G^0 / 8,31 T \quad 2,3 = -\Delta G^0 / 19,09 T$$

ჯიბსის ენერგიის ცვლილება დაკავშირებულია ენთალპიასთან და ენტროპიასთან. თუ პროცესები სტანდარტულთან მიახლოებულ პირობებში მიმდინარეობენ, იგი შეიძლება გამოთვლილი იქნეს შემდეგი განტოლებით:

$$\Delta G^0 \approx \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 \quad \text{სადაც } \Delta H_{298}^0 = \sum \Delta H_{298}^0(\text{პროდ}) - \sum \Delta H_{298}^0(\text{საწყ}) ;$$

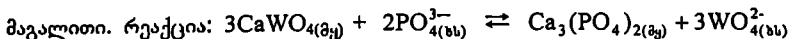
$$\Delta S_{298}^0 = \sum S_{298}^0(\text{პროდ}) - \sum S_{298}^0(\text{საწყ})$$

სათანადო ენთალპიისა და ენტროპიის მნიშვნელობა ცნობარებშია მოცემული.

ΔG^0 -ს ძალიან დიდი უარყოფითი მნიშვნელობისას (-40 კჯ და მეტი) რეაქციის წონასწორობის კონსტანტა დიდი იქნება, ეს ნიშნავს რომ რეაქცია შეუქცევადია, ხოლო ΔG^0 -ს დიდი დადებითი მნიშვნელობისას (40 კჯ/მოლი), K_f -ძლიერ მცირეა და რეაქცია პრაქტიკულად არ მიდის.

3.3.1. რეაქციის წონასწორობის კონსტანტის გათვლა ძნელად ხსნადი პროდუქტების წარმოქმნისას.

იმ შემთხვევაში, როდესაც მონაწილეობენ ძნელად ხსნადი ნაერთები წონასწორობის კონსტანტის განსაზღვრა შესაძლებელია **ხსნადობის ნამრავლის** საშუალებით:



$$\left. \begin{aligned} L_{\text{CaWO}_4} &= a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{WO}_4^{2-}} \\ L_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} &= a_{\text{Ca}^{2+}}^3 \cdot a_{\text{PO}_4^{3-}}^2 \end{aligned} \right\} K_f = \frac{a_{\text{WO}_4^{2-}}^3}{a_{\text{PO}_4^{3-}}^2} = \frac{L_{\text{CaWO}_4}}{L_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}} \quad (3.13)$$

3.3.2. წონასწორობის მუდმივას გამოთვლა ელექტროქიმიური პოტენციალებით

უანგვა-ალდგენითი რეაქციით მიმდინარე გამოტუტვის პროცესის წონასწორობის კონსტანტას გამოთვლა შესაძლებელია ელექტროქიმიური

პოტენციალების მეშვეობით.



ეს რეაქცია შეიძლება ჩატარდეს ცალკეულ ელექტროდებზე, ისე რომ ერთზე ხდებოდეს მხოლოდ დაჟანგვა, ხოლო მეორეზე – აღდგენა (რასაც ადგილი აქვს გალვანურ ელემენტში):



ამ ნახევარეაქტიების ენერგია გამოიხატება ელექტრული პოტენციალებით. თვითეული მათგანის ელექტროდის პოტენციალი (φ) განისაზღვრება ფორმულით:

$$\varphi = \varphi^0 + (RT/nF) \ln(a_{\text{დაჟანგ}} / a_{\text{აღმდგ}}) \quad (3.15)$$

სადაც: φ^0 – ელექტროდული სტანდარტული პოტენციალი; n – რეაქციაში მონაწილე ელექტრონების რიცხვი; F – ფარადეის რიცხვი 96493 კ/ვ-გ-ექვ. ელემენტის ელექტრომამოძრავებელი ძალა (ანუ ჯამური 3.14-ი რეაქციის ენერგია) გამოისახება, როგორც ელექტროდების პოტენციალთა სხვაობა:

$$E = \varphi_2 - \varphi_1 = (\varphi_2^0 - \varphi_1^0) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{A(\text{დაჟანგ})} \cdot a_{B(\text{აღმდგ})}}{a_{A(\text{აღმდგ})} \cdot a_{B(\text{დაჟანგ})}} \quad (3.16)$$

წონასწორობისას ელექტრონების გადადინება უნდა შეწყდეს. ამიტომ განტოლება (3.16) უტოლდება ნულს და მივიღებთ:

$$\varphi_2^0 - \varphi_1^0 = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{A(\text{დაჟანგ})} \cdot a_{B(\text{აღმდგ})}}{a_{A(\text{აღმდგ})} \cdot a_{B(\text{დაჟანგ})}} \right) \quad (3.17)$$

აქტივობათა შეფარდება უდრის წონასწორობის კოეფიციენტს K_F , ხოლო სტანდარტული პოტენციალთა სხვაობა $\varphi_2^0 - \varphi_1^0$ ელემენტის სტანდარტული ელექტრომამოძრავებელი ძალაა E^0 და (3.17) ფორმულა მიიღებს შემდეგ სახეს:

$$RT \ln K_F = nFE^0 \quad (3.18)$$

(3.18) და (3.12) ფორმულების შედარებისას მიიღება:

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (3.19)$$

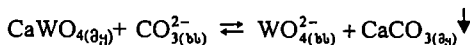
ამრიგად გამოტუტვის პროცესის ჯიბისი ენერგია გამოითვლება ელექტრომამოძრავებელი ძალის საფუძველზე (ანუ ელექტროდულ პოტენციალთა სხვაობით).

თერმოდინამიკურად სტაბილური მდგომარეობის დამოკიდებულება პოტენციალზე და pH-ზე ნათლად არის გამოხატული პურბეს დიაგრამებზე, რომლებიც სრულადაა წარმოდგენილი [1,2]-სა და სხ. ცნობარებში.

3.4. ზოგიერთი კონკრეტული მაგალითი გამოტუტვის პროცესის თერმოდინამიკიდან

მაგალითი. I. შეელიტის ავტოკლავური გახსნა სოლით.

ეს გამოტუტვის პროცესი გაცვლითი რეაქციის ტიპის მაგალითია, როცა წარმოიქმნება ახალი მყარი ფაზა:



წონასწორობის კონსტანტა გაითვლება:

$$K_{\text{ფ}} = \frac{a_{\text{WO}_4^{2-}}}{a_{\text{CO}_3^{2-}}} = \frac{C_{\text{WO}_4^{2-}} \cdot \gamma_{\text{WO}_4^{2-}}}{C_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}} = K_{\text{C}} \frac{\gamma_{\text{WO}_4^{2-}}}{\gamma_{\text{CO}_3^{2-}}}$$

ქვემოთ ნაჩვენებია საწყისი ნივთიერებებისა და რეაქციის პროდუქტების თერმოდინამიკური სიდიდეები [10]:

	$\text{CaWO}_4(\text{მყ})$	$\text{Ca}_3^{2-}(\text{ხს})$	$\text{WO}_4^{2-}(\text{ხს})$	$\text{CaCO}_3(\text{მყ})$
$-\Delta H_{298}^0$ კჯ/მოლი	1683,6	677,1	1115,4	1206,9
ΔS_{298}^0 კჯ/(მოლი $\cdot$ °K)	151,04	-56,9	62,76	92,46

მიიღება:

$$\Delta H_{298}^0 = -\sum \Delta H_{298}^0(\text{პროდ}) + \sum \Delta H_{298}^0(\text{საწყ}) = -1206,9 - 1115,41 + 677,1 + 1683,6 = +38,4 \text{ კჯ/მოლი}$$

$$S_{298}^0 = \sum S_{298}^0(\text{პროდ}) + \sum S_{298}^0(\text{საწყ}) = 92,46 + 62,76 + 56,9 - 151,04 = 61,08 \text{ კჯ/მოლი}^{\circ}\text{K}$$

მაშინ $\Delta G^0 = \Delta H_{298}^0 - \Delta S^0 T = 38400 - 61,08 T$ კჯ/მილი; $\Delta G_{298}^0 = 20196$ კჯ/მოლი, ზოლო $\lg K_{\text{ფ}298} = 20,196 / (2,303 \cdot 8,314 \cdot 298) = -3,54$; $K_{\text{ფ}298} = 2,9 \cdot 10^{-4}$.

$K_{\text{ფ}}$ -ის ეს მნიშვნელობა უფრო მცირეა ვიდრე ექსპერიმენტითაა განსაზღვრული, ზოლო თუ გამოვიყენებთ CaWO_4 -ის $\Delta H_{298}^0 = -1641,4$ კჯ/მოლი-ს მნიშვნელობას როგორც მიღებულია ტ. რეზუზინას მიერ. მივიღებთ რეალურ მნიშვნელობაზე რამოდენიმე რიგით მეტ რიცხვს ($7,4 \cdot 10^3$), ამგვარად, ცნობილი თერმოდინამიკური სიდიდეებით ამ რეაქციის წონასწორობის კონსტანტას გათვლა არ იძლევა სწორ შედეგებს. უფრო საიმედოა ამ შემთხვევაში $K_{\text{ფ}}$ -ს გათვლა **ხსნადობის ნამრავლის მეშვეობით**:

$$K_{\text{ფ}} = \frac{a_{\text{WO}_4^{2-}}}{a_{\text{CO}_3^{2-}}} = L_{\text{CaWO}_4} / L_{\text{CaCO}_3}$$

K_ფ-ს გამოთვლილი მნიშვნელობების შედარება ექსპერიმენტულთან დაახლოებული მნიშვნელობებია:

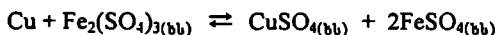
ტემპერატურა, °C 175 200 218 225

K_ფ გათვლილი 1,75 6,0 7,1 —

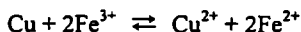
K_ფ ექსპერიმენტული 1,6 3,5 — 7,5

ამ პეტეროგენული რეაქციების შესწავლისას საჭიროა გათვალისწინებული იყოს ის, რომ რეაქციის შედეგად წარმოქმნილი მყარი ფაზა კმნის შრეებს, რომლებიც ამუხრუჭებენ რეაქციასა და იგი ვერ აღწევს ჭეშმარიტ წონასწორობას.

მაგალითი. 2. სპილენძის გახსნა რკინის (III) სულფატის დამჟანგველად გამოყენებისას.



ან



ეს რეაქცია შეიძლება წარმოვიდგინოთ, როგორც მიმდინარე ორი

ელექტროდული პროცესი: $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2e^-$ (1); $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ (2),

მათი სტანდარტული პოტენციალებია: $\varphi_1^0 = 0,345$ და $\varphi_2^0 = 0,771$ ვოლტი
 $E^0 = \varphi_2^0 - \varphi_1^0 = 0,771 - 0,345 = 0,426$ ვ

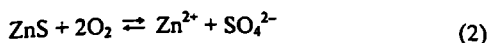
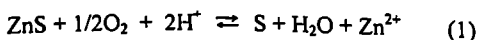
რეაქციის წონასწორობის კონსტანტა გამოითვლება შემდეგი ფორმულით:

$$\lg K_{\text{ფ}} = nFE^0 / (2,303RT)$$

$n=2$; $F=96493$ ჯ/(ვგ-ექვ); $R = 8,314$ ჯ/(მოლი. °K); $T=298^\circ\text{K}$;
 მნიშვნელობების შეტანის შემდეგ მივიღებთ: $\lg K_{\text{ფ}298} = 14,43$; $K_{\text{ფ}298} = 2,56 \cdot 10^{14}$.

მაგალითი. 3. მძიმე ლითონების ავტოკლავში გამოტუტვა, ჟანგბადის თანაობისას.

Cu, Zn, Ni, Mo-ის სულფიდები იჟანგება ჟანგბადით მჟავა ან ტუტე არეში მაღალ ტემპერატურაზე და წნევაზე:



ამ რეაქციის შესაბამისი თერმოდინამიკური სიდიდეებია

ნაერთები ან იონები	ZnS	H ⁺ _(ხს)	O ₂	Zn ²⁺ _(ხს)	S _{რომ.}	H ₂ O	SO ²⁻ _{4(ხს)}
-ΔH ₂₉₈ კჯ/მოლ	192,0	0,0	0,0	152,4	0,29	285,76	907,5
S ⁰ ₂₉₈ ჯ/(მოლი·°K)	57,7	0,0	205,0	-106,5	31,8	69,9	17,15

ელემენტები: $\Delta G_1^0 = -246450 + 165 \text{ T}$; $\Delta G_2^0 = -867900 + 557,1 \text{ T}$;

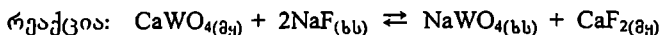
$\Delta G_{298(1)} = -197,28 \text{ კჯ}$; $\Delta G_{298(2)} = -701,88 \text{ კჯ}$;

$\lg K_{\text{წ}(1)} = 34,58$; $\lg K_{\text{წ}(2)} = 123,0$; ამ თერმოდინამიკური გაანგარიშებებით შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ ძირითადად მიმდინარეობს მე-2 რეაქცია, მაგრამ სინამდვილეში მჟავა ხსნარში 1-რეაქციის სიჩქარე მნიშვნელოვნად მეტია ვიდრე მეორესი. ამიტომ თუთიის სულფიდის დაჟანგვა მიდის არა სულფატ-იონის არამედ ელემენტალური გოგირდის წარმოქმნით. ამრიგად, იმ შემთხვევაში, როდესაც თერმოდინამიკური გათვლები გვაძლევენ $\Delta G^0 < 0$, სწორი დასკვნა შეიძლება გაკეთდეს მხოლოდ რეაქციის კინეტიკის შესწავლის შემდეგ.

მაგალითი. 4. ჰიდრალგილიტის $\text{Al}(\text{OH})_3$ გახსნა ნატრიუმის ტუტის ხსნარში იხ. [1]-ში.

მე-3 თავის ამოცანები და კითხვები

1. შეელიტის ავტოკლაუური დაშლისას მიმდინარეობს შემდეგი

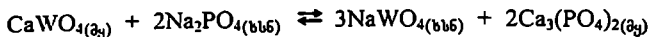


შეფასდეს თერმოდინამიკურად ნატრიუმის ფტორიდის აუცილებელი ჭარბი რაოდენობა. პროცესის ტემპერატურაა 225°C; ვოლფრამის კონცენტრაცია ხსნარში სრულად გადასვლისას არის 0,5 მოლ/ლ. მორეაგირე ნივთიერებებისა და რეაქციის პროდუქტების ენთალპიისა და ენტროპიის მონაცემები:

	CaWO ₄	F ⁻ _(ხს)	WO ₄ ²⁻ _(ხს)	CaF ₂
-ΔH ⁰ _{297, კჯ/მოლი}	1662,5	332,6	1115,4	1219,6
S ⁰ _{297, ჯ/მოლი}	125,36	-13,8	62,76	68,8

პასუხი: 0,16 მოლი 1 მოლ CaWO_4 -ზე, ე.ი. 8% საჭირო სტექიომეტრული რაოდენობიდან.

2. შეელიტის დაშლა მიმდინარეობს რეაქციით:

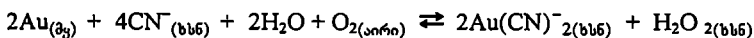


შეფასდეს თერმოდინამიკურად ნატრიუმის ფოსფატის აუცილებელი ჭარბი რაოდენობა.

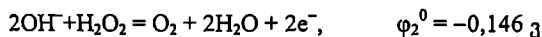
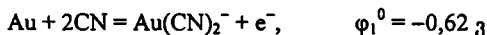
CaWO_4 და $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -ის ხსნადობის ნამრავლი შესაბამისად ტოლია $8,65 \cdot 10^{-9}$ (მოლ/ლ)² და $9,93 \cdot 10^{-32}$ (მოლ/ლ)⁵; ხსნარის მოცულობა აიღება ვოლფრამის კონცენტრაციის გათვალისწინებით და შეადგენს 0,5 მოლ/ლ.

პასუხი: $2,77 \cdot 10^{-4}$ მოლი, 1 მოლ CaWO_4 – ზე, ანუ $4,2 \cdot 10^{-2}$ % სტექიომეტრულად საჭირო რაოდენობიდან.

3. თერმოდინამიკურად შეფასდეს ნატრიუმის ციანიდის საჭირო ჭარბი რაოდენობა ოქროს გამოტუტვისას შემდეგი რეაქციის მიხედვით:



გამოტუტვის პირობებია: $t=20^\circ\text{C}$; $\text{pH}=12$; $\text{P}_{\text{O}_2}=0,21$ ატმ; ხსნარის მოცულობა შესაბამება $3,94 \cdot 10^{-3}$ გ/ლ ოქროს კონცენტრაციას მისი სრული ამოღებისას. გამოთვლებში გამოყენებული უნდა იქნეს ელექტროქიმიური პოტენციალების შემდეგი მნიშვნელობები:



პასუხი: $1,55 \cdot 10^{-4}$ მოლი 1 მოლ Au –ზე, ე.ი. $\sim 0,008\%$ საჭირო სტექიომეტრიული რაოდენობიდან.

თავი 4. გამოტუტვის კინეტიკის თეორიული საფუძვლები

გამოტუტვა – ეს მყარი ნივთიერებისა და წყალში გახსნილი რეაგენტის ურთიერთქმედების რთული პეტეროგენული პროცესია.

გამოტუტვის სიჩქარე ანუ ნივთიერების გარკვეული რაოდენობის გადასვლა ხსნარში τ დროის ერთეულში (ან დროის ერთეულში დახარჯული რეაგენტის რაოდენობა), დამოკიდებულია მრავალ ფაქტორზე: რეაგენტის კონცენტრაციაზე, ტემპერატურაზე, მორევის სიჩქარეზე, მყარი ფაზის ზედაპირის მდგომარეობაზე და სხვ., რომელთაგან პროცესის მსვლელობისას ზოგიერთი განიცდის ცვლილებას. გამოტუტვის სიჩქარის ზოგადი ფორმულაა:

$$dG / d\tau = -jS \quad (4.1)$$

სადაც G არის გამოტუტვადი ნივთიერების რაოდენობა; j – გამოტუტვის ნაკადი ე.ი. ნივთიერების რაოდენობა, რომელიც გადადის ხსნარში დროის ერთეულში მყარი ფაზის ერთეულ ზედაპირიდან (გამოტუტვის კუთრი სიჩქარე); S – ზედაპირი, რომელზედაც ხდება მყარი და თხევადი კომპონენტების ურთიერთქმედება.

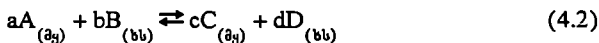
4.1. გამოტუტვის ნაკადის საერთო განტოლება

გამოტუტვა შედგება სამი ძირითადი სტადიისაგან:

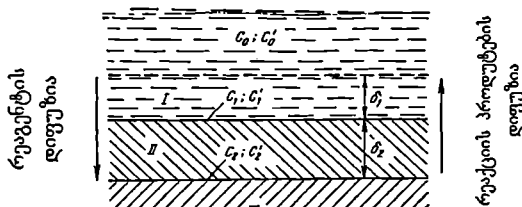
1. ხსნარის სივრციდან რეაგენტის ტრანსპორტი სარეაქციო ზედაპირამდე; 2. ქიმიური რეაქცია; 3. რეაქციის შედეგად მიღებული ხსნადი პროდუქტის ტრანსპორტი ზედაპირიდან ხსნარის მოცულობაში;

თითოეული ეს სტადია შეიძლება შედგებოდეს რამოდენიმე საფეხურისაგან. მაგალითად, ტრანსპორტის სტადია შეიცავს: რეაგენტის დიფუზიას მყარი ფაზის მიმდებარე ხსნარის ფენაში, აგრეთვე დიფუზიას მყარ ფენაში. უკანასკნელი ან გამოტუტვის შედეგად მიღებული ნედლეულის ნარჩენია ან რეაქციის შედეგად მიღებული მყარი პროდუქტის ფენა.

პეტეროგენული პროცესების მეტნაკლებად სრულ მოდელს წარმოადგენს გაცვლითი რეაქცია, ახალი მყარი ფაზის წარმოქმნით:



ზემოთ აღნიშნული რეაქციის ტიპური მაგალითია შეელიტის გახსნის რეაქცია (3.9). პეტეროგენული გამოტუტვის მოდელის სქემა ნაჩვენებია ნახ. 4.1.–ზე.



ნახ. 4.1 გამოტუტვის მოდელის სქემა

I ხსნარის ფენა δ_1 - სისქით, რომელიც ეკვრის მყარი ნაწილაკის ზედაპირს; II - რეაქციის მყარი პროდუქტის ფენა δ_2 სისქით. III-გამოსატუტე მასალის გაუხსნელი ნაწილი („ბირთვი“); C_0 და C_0' - ხსნარში რეაგენტის და რეაქციის პროდუქტის კონცენტრაცია შესაბამისად; C_1 და C_1' - რეაგენტის და რეაქციის პროდუქტის კონცენტრაცია მყარი ფაზისა და ხსნარის საზღვარზე; C_2 და C_2' - რეაგენტის და რეაქციის პროდუქტის კონცენტრაცია ბირთვის ზედაპირზე.

ხსნარის ფენაში (გარე დიფუზიურ ფენაში) რეაგენტის დიფუზიური ნაკადი განისაზღვრება ფიქის პირველი კანონით:

$$j = -D_1(dC / dx) \quad (4.3)$$

სადაც: D_1 არის რეაგენტის დიფუზიის კოეფიციენტი ხსნარში; dC / dx - კონცენტრაციის გრადიენტია დიფუზიის მიმართულებით.

გარე დიფუზიურ ფენაში რეაგენტის კონცენტრაცია იცვლება C_0 - დან C_1 - მდე. მაშინ დიფუზიური ნაკადი იქნება:

$$j_1 = D_1(C_0 - C_1) / \delta_1 \quad (4.4)$$

ანალოგიურად ისაზღვრება რეაგენტის ნაკადი შიგადიფუზიურ ფენაში:

$$j_2 = D_2(C_1 - C_2) / \delta_2 \quad (4.5)$$

სადაც: D_2 - რეაგენტის დიფუზიის კოეფიციენტია რეაქციის შედეგად მიღებული მყარი პროდუქტის ფენაში, ან საწყისი ნივთიერების ნარჩენში.

შექცევადი რეაქციის (4.2) შემთხვევაში დროის ერთეულში და ერთეულ ზედაპირზე რეაგენტის რაოდენობის ხარჯი (ანუ გამოტუტვის ნაკადი რეაგენტის მიხედვით) განისაზღვრება შემდეგი ფორმულით:

$$j = \overrightarrow{KC}_B n_B - \overleftarrow{KC}_D n_D$$

სადაც $\overrightarrow{K}$ და $\overleftarrow{K}$ შესაბამისად პირდაპირი და უკუ რეაქციების სიჩქარის კონსტანტებია. C_B და C_D არის B - რეაგენტისა და D- ხსნადი პროდუქტის კონცენტრაციები სარეაქციო ზედაპირზე; n_B და n_D არის რეაქციების რიგი შესაბამისად. გამარტივების მიზნით გულისხმობენ, რომ $n_D = n_B = 1$.

$$\text{მაშინ: } j_3 = \overrightarrow{KC}_2 - \overleftarrow{KC}_2 = \overrightarrow{K} [C_2 - (\overleftarrow{K} / \overrightarrow{K}) C_2'] \quad (4.6)$$

ვინაიდან, პირდაპირი და უკუ რეაქციის სიჩქარის კონსტანტების ფარდობა ტოლია რეაქციის წონასწორობის კონსტანტისა, ამიტომ:

$$j_3 = K(C_2 - C_2' / K_f) \quad (4.7)$$

სადაც $K \equiv \overline{K}$ — პირდაპირი რეაქციის სიჩქარის კონსტანტა.

რეაქციის პროდუქტის დიფუზიის ნაკადისათვის შიგა და გარე ფენაში შესაბამისად მიიღება:

$$j_4' = D_2' (C_2' - C_1') / \delta_2 \quad (4.8)$$

$$j_5' = D_1' (C_1' - C_0') / \delta_1 \quad (4.9)$$

სადაც: D_2' და D_1' — რეაქციის ხსნადი პროდუქტის დიფუზიის კოეფიციენტები შესაბამისად რეაქციის მყარ პროდუქტსა და ხსნარის ფენაში.

4.2 განტოლებიდან ჩანს, რომ რეაქციის შედეგად მიღებული პროდუქტისა და რეაგენტის ხარჯი დაკავშირებულია ერთმანეთთან სტეკიომეტრიულად, ამიტომ j_4' და j_5' პროდუქტის დიფუზიური ნაკადები პროპორციულია j_4 და j_5 — რეაგენტების ნაკადებისა:

$$j_4 = (b/d) j_4' = (b/d) D_2' (C_2' - C_1') / \delta_2 \quad (4.10)$$

$$j_5 = (b/d) j_5' = (b/d) D_1' (C_1' - C_0') / \delta_1 \quad (4.11)$$

თუ რომელიმე მომენტში j_4 და j_5 ნაკადი ერთმანეთს არ უტოლდება, მაშინ C_1 , C_2 , C_2' , C_1' კონცენტრაციები შეიცვლება, რასაც ნაკადების გათანასწორება მოჰყვება.

პროცესის რეჟიმს, როდესაც თვითოეულ სტადიაზე ნაკადები უტოლდება ერთმანეთს დამყარებულ რეჟიმს უწოდებენ და სრულდება დამყარებული რეჟიმის პირობა: $j_1 = j_2 = j_3 = j_4 = j_5 = j$

(4,4), (4,5), (4,7), (4,10), და (4,11), განტოლებების გარდაქმნით მიიღება:

$$j(\delta_1/D_1) = C_0 - C_1;$$

$$j(\delta_2/D_2) = C_1 - C_2;$$

$$j(1/K) = C_2 - C_2' / K_f;$$

$$j(1/K_f)(v_D/v_B)(\delta_2/D_2) = C_2' / K_f - C_1' K_f;$$

$$j(1/K_f)(v_D/v_B)(\delta_1/D_1) = C_1' / K_f - C_0' K_f;$$

ამ განტოლებების დაჯამებითა და j -ს მიმართ ამოხსნით მიიღება:

$$j = \frac{C_0 - (1/K_f)C_0'}{\frac{\delta_1}{D_1} + \frac{\delta_2}{D_2} + \frac{1}{K} + \frac{1}{K_f} \frac{1}{b} \left(\frac{\delta_1}{D_1} + \frac{\delta_2}{D_2} \right)} \quad (4.12)$$

ქიმიური რეაქცია თუ შეუქცევადია ე.ი. წონასწორობის კონსტანტა ძალიან დიდია და $1/K \approx 0$, მაშინ ხსნადი პროდუქტის კონცენტრაციაც არ იმოქმედებს გამოტუტვის სიჩქარეზე:

$$j = \frac{C_0}{\delta_1/D_1 + \delta_2/D_2 + 1/K} \quad (4.13)$$

$D_1/\delta_1 = \beta_1$ -ს მასაგადაცემის კოეფიციენტი ეწოდება, ხოლო შებრუნებულ სიდიდეს ($1/\beta_1 = \delta_1/D_1$) - დიფუზიის წინაღობა. ანალოგიურად $1/K$ არის ქიმიური წინაღობა. ამრიგად, რთული ჰეტეროგენული პროცესის საერთო წინაღობა ჯამდება დიფუზიისა და ქიმიური წინაღობებისაგან:

$$1/\beta_\Sigma = \frac{1}{\beta_1} + \frac{1}{\beta_2} + \frac{1}{K} \quad (4.14)$$

აქედან საერთო მასაგადაცემის კოეფიციენტი იქნება: $\beta_\Sigma = \frac{1}{1/\beta_1 + 1/\beta_2 + 1/K}$

ანუ $\beta_\Sigma = \frac{1}{\delta_1/D_1 + \delta_2/D_2 + 1/K}$ და გამოტუტვის სიჩქარე $j = \beta_\Sigma C_0$

ამრიგად, თუ ჰეტეროგენული პროცესის ერთ-ერთი სტადიის წინააღმდეგობა მნიშვნელოვნად მეტია დანარჩენი სტადიების წინააღმდეგობაზე, პროცესის საერთო ნაკადი შეიძლება გათვლილი იქნეს, როგორც მასაგადაცემის უმცირესი კოეფიციენტის C_0 -ზე ნამრავლი $j = \beta_1 C_0$, პროცესის დანარჩენ სტადიებს ჯამურ სიჩქარეზე პრაქტიკულად გავლენა არ აქვთ. ე.ი. პროცესი ისე მიმდინარეობს თითქოს ყველაზე შენელებული სტადია ერთადერთია. ამრიგად, ყველაზე შენელებული სტადია (მალიმიტირებელი) განსაზღვრავს პროცესის საერთო სიჩქარეს.

როდესაც დიფუზიის სტადიები მიმდინარეობენ სწრაფად (ანუ $1/\beta_1 = 1/\beta_2 = 0$) მაშინ ქიმიური გარდაქმნები განსაზღვრავენ პროცესის სიჩქარეს (ქიმიური რეაქცია - მალიმიტირებელია). პროცესი მიმდინარეობს კინეტიკურ რეჟიმში $j = KC_0^n$, თითქოს არის მხოლოდ ერთი სტადია - ქიმიური რეაქცია და იგი განისაზღვრება კინეტიკის კანონზომიერებით.

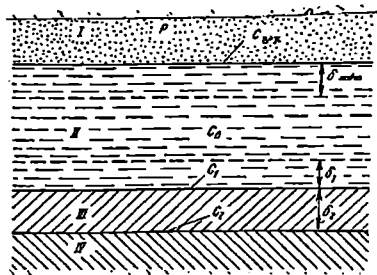
იმ შემთხვევაში თუ რეაქციის პროდუქტი მყარ ფენას არ წარმოქმნის, (ანუ $1/\beta_2 = 0$), ხოლო ქიმიური რეაქციის სიჩქარის კონსტანტა საკმაოდ დიდია (ანუ ქიმიური წინააღობა $1/K = 0$), პროცესი მიმდინარეობს გარე დიფუზიის კონტროლით, რადგან შენელებულია დიფუზია გარე ხსნარის ფენაში.

როდესაც გამოტუტვის შედეგად – წარმოიქმნება მყარი პროდუქტის მკვრივი ფენა, შიგადიფუზიის წინაღობას – $1/\beta_2$ ჩვეულებრივ უდიდესი წინააღმდეგობის მნიშვნელობა აქვს. ამ შემთხვევაში ის ზდება მაღლიმიტირებელი სტადია. თუ არც ერთი სტადიის წინააღობა არ არის სხვებზე მეტი, მაშინ ადგილი აქვს შუალედურ მდგომარეობას; პროცესის დამოკიდებულება პირობებისაგან უფრო რთულია და განისაზღვრება, როგორც დიფუზიის ისე ქიმიური კინეტიკის კანონზომიერებით.

4.2 აირადი რეაგენტის მონაწილეობით გამოწვეული გამოტუტვის პროცესის თავისებურებანი

ჰიდრომეტალურგიაში ფართოდ გამოიყენება პროცესები აირადი რეაგენტების მონაწილეობით. ასეთებს მიეკუთვნება მჟავებში და ციანურ ხსნარებში გამოტუტვა ჟანბადის მონაწილეობით; ჟანგბადით სპილენძის, თუთიის, ტყვიის, რკინისა და მოლიბდენის სულფიდების დაჟანგვა მჟავა და ტუტე წყალხსნარებში და სხ. ამ შემთხვევაში გამოტუტვის პრიცეპი სამფაზიანია (ორი გამყოფი საზღვრით: მყ – ხს და ხს – აირი).

ძირითადი სტადიებია: 1. აირის აღსორბცია ხსნარით (აირის გახსნა); 2. გახსნილი აირის გადატანა მყარ ფაზასთან (გარედიფუზია); 3. რეაგენტის გადატანა მყარი ნივთიერების ფენაში (შიგადიფუზია); 4. ქიმიური ურთიერთქმედება მყარი ფაზის ზედაპირზე; 5. რეაქციის პროდუქტის გაყვანა ხსნარის მოცულობაში. შეუქცევადი რეაქციის სიჩქარეს განსაზღვრავს ოთხი წინა სტადია. გამოტუტვის პროცესის სქემატური მოდელი (აირის მოწოდებით) ნაჩვენებია ნახ. 4.2-ზე.



ნახ. 4.2. აირის მონაწილეობით გამოტუტვის სქემატური მოდელი. I – აირი; II – ხსნარი; III – მყარი პროდუქტის ფენა; IV – გამოსატუტი ნივთიერება; $D_{газ}$ – ხსნარის ლიფუზიური ფენის სისქე აირი-ხსნარის საზღვრზე; $D_ш$ – ხსნარის ლიფუზიური ფენის სისქე ხსნარი-მყარის საზღვართან; $D_п$ – მყარი პროდუქტის ფენის სისქე; C_0 – აირის კონცენტრაცია ხსნარში; p – აირის წნევა; $C_{газ}$ – აირის გაჯერებული კონცენტრაცია ხსნარში, საზღვართან; C_1 – გახსნილი აირის კონცენტრაცია ხსნარი-მყარი პროდუქტის საზღვართან ახლოს; C_2 – გახსნილი აირის კონცენტრაცია პროდუქტი-გამოსატუტი ნივთიერების საზღვარზე.

შეიძლება მივიღოთ, რომ აირი-ხსნარი შეხების საზღვარზე ხსნარი გაჯერებულია აირით, მაშინ აირის რაოდენობა, რომელიც ამ საზღვრის გავლით

გადადის ხსნარში ერთეულ დროში ($G_{აირ}$), შეიძლება განსაზღვრული იქნეს გატოლებით:

$$dG_{აირ}/dt = D_1 S_{აირ} (C_{გაჯ} - C_0) / \delta_{აირ}$$

სადაც: D_1 - აირის დიფუზიის კოეფიციენტი ხსნარში; $C_{გაჯ}$ - აირის კონცენტრაცია გაჯერებულ ხსნარში; C_0 - აირის კონცენტრაცია ხსნარის მოცულობაში; $\delta_{აირ}$ - ხსნარის დიფუზიური ფენის სისქე სითხე-აირის საზღვარზე.

ჰენრის კანონის მიხედვით გაჯერებული ხსნარის კონცენტრაცია ($C_{გაჯ}$), დაკავშირებულია აირის წნევასთან (P) შემდეგი ფორმულით:

$$P = K_3 C_{გაჯ} , \quad (4.15)$$

სადაც: K_3 - ჰენრის კონსტანტაა, ამიტომ

$$dG_{აირ}/dt = D_1 S_{აირ} (P/K_3 - C_0) / \delta_{აირ}$$

აირის გახსნის სიჩქარე მყარი ფაზის ერთეული ზედაპირის მიმართ იქნება:

$$j_1 = D_1 (S_{აირ} / S_{გყ}) (P/K_3 - C_0) / \delta_{აირ} \quad (4.16)$$

სადაც j_1 - აირის გახსნის კუთრი სიჩქარეა (ნაკადია); $S_{გყ}$ - მყარი ფაზის ზედაპირის ფართი.

გახსნილი აირის დიფუზიის ნაკადი მყარი ფაზის მიმდებარე ხსნარის ფენაში (j_2), და მყარი პროდუქტის ფენაში - (j_3), განისაზღვრება (4.4) და (4.5) ფორმულების ანალოგიურად:

$$j_2 = D_1 (C_0 - C_1) / \delta_1 \quad (4.17)$$

$$j_3 = D_2 (C_1 - C_2) / \delta_2 \quad (4.18)$$

სადაც: D_2 - გახსნილი აირის დიფუზიის კოეფიციენტი მყარი პროდუქტის ფენაში.

შეუქცევადი ქიმიური რეაქციის ნაკადი (რომლის რიგი მიღებულია 1-ის ტოლად) არის შემდეგი: $j_4 = KC_2$, (4.19)

სადაც: K - რეაქციის სიჩქარის კონსტანტაა.

ნაკადების $j_1 = j_2 = j_3 = j_4 = j$ გატოლებითა და სათანადო გარდაქმნით მიიღება:

$$j = \frac{P}{K_3} / \left(\frac{\delta_{აირ}}{D_1} \frac{S_{გყ}}{S_{აირ}} + \frac{\delta_1}{D_1} + \frac{\delta_2}{D_2} + \frac{1}{K} \right) \quad (4.20)$$

(4.20) - ფორმულიდან გამომდინარეობს, რომ რეაქციის სიჩქარე დიდად არის დამოკიდებული აირადი რეაგენტის წნევისაგან (P). თუ მაღლიმიტირებელი სტადია არის აირის აღსორბცია, სიჩქარის ფორმულა დაიყვანება შემდეგზე:

$$j = (D_1 / \delta_{აირ}) \cdot (P / K_3) \cdot (S_{აირ} / S_{გყ}) \quad (4.21)$$

ე.ი. გამოტუტვის სიჩქარე პირდაპირ პროპორციულია ხსნარისა და აირის საკონტაქტო ზედაპირისა.

აირადი რეაგენტი გამოტუტვისას, აირი მიეწოდება ხუფხუფით, (ბუშტულების სახით). აირის ხსნარში გახსნის სიჩქარე დამოკიდებულია მისი ბუშტულების ზომებზე და გამოითვლება შემდეგი ემპირიული ფორმულით:

$$\text{მცირე ზომის ბუშტებისთვის } j \sim PqH / r^{2.5} \quad (4.22)$$

$$\text{მსხვილი "—" } j \sim PqH / r \quad (4.23)$$

სადაც: P აირის წნევაა; q - ხუფხუფით მიწოდებული აირის მოცულობა ხუფხუფის დროის ერთეულში; H - ბუშტების ასვლის სიმაღლე (ანუ ხსნარის ფენის სისქე); r - აირის ბუშტულის რადიუსი. ამ ფორმულიდან გამომდინარეობს, რომ გამოტუტვის სიჩქარე, შეზღუდულია აირის გახსნით, რომელიც იზრდება აირის წნევის გაზრდით, მისი მიწოდების სიჩქარის და აპარატის სიმაღლის გაზრდით. გარდა ამისა გამოტუტვის სიჩქარის გაზრდას ზელს უწყობს აპარატში პორიზონტალური გამანაწილებელი ბადეების არსებობა, რომლებიც ბუშტულების ასვლის სიჩქარეს ამცირებენ და ხსნარის აირით გაჯერებას ზრდიან.

4.3. გარედიფუზიის კანონზომიერებანი.

4.3.1. მოლეკულური დიფუზიის კანონები

მორეაგირე ნივთიერების დიფუზია სარეაქციო ზედაპირისაკენ და მიღებული ხსნადი პროდუქტებისა უკუ მიმართულებით, განპირობებულია კონცენტრაციის გრადიენტით და განისაზღვრება ფიკის პირველი და მეორე კანონით.

პირველი კანონის შესაბამისად დიფუზიით (D) ბრტყელ ზედაპირში გადატანილი ნივთიერების რაოდენობა (dm) პროპორციულია: ზედაპირის ფართის (S), ზედაპირის პერპენდიკულარულად მიმართული კონცენტრაციის გრადიენტისა (dc / dx) და პროცესის ხანგრძლივობის:

$$dm = -DS (dc / dx)dt \quad (4.24)$$

ფორმულაში მინუს ნიშანი მიუთითებს, რომ დიფუზიის ნაკადი მიემართება მცირედი კონცენტრაციისაკენ. აქედან დიფუზიის ნაკადის სიჩქარე იქნება

$$j_x = dm / (Sdt) = -D(dc / dx)$$

ფიკის მეორე კანონით განისაზღვრება დიფუზიით განპირობებული კონცენტრაციის ცვლილებები:

$$\frac{dc}{dt} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad (4.25)$$

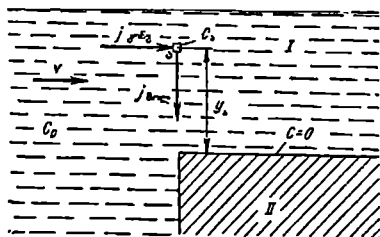
თუ კონცენტრაციის გრადიენტი ერთი ლერძის მიმართ იცვლება (მაგ. x -ის), მაშინ:

$$\frac{dc}{dt} = D(\partial^2 c / \partial x^2) \quad (4.26)$$

4.3.2. გარე მასაგადაცემა

გამოტუტვის პროცესში ხსნარის ნაკადი მოძრაობს მყარი ზედაპირის მიმართ. ამიტომ შეისწავლება კანონზომიერებანი მოძრავე ხსნარში ნივთიერების გადატანისას მყარი ზედაპირისაკენ ან მისგან ხსნარში.

პირველი კანონი ხსნარში მასაგადატანაზე, რომელიც შემუშავებული იყო ა. შრუკაროვის მიერ (1891), ეყრდნობოდა მყარი სხეულის გახსნის კანონზომიერებებს. შემდგომ ნერნსტმა მიუთითა (1894), რომ ზედაპირს ეკვრის ხსნარის უძრავი ფენა, რომელშიც ნივთიერების გადატანა ხორციელდება მოლეკულური დიფუზიით, გამოწვეული კონცენტრაციების სხვაობით ზედაპირთან და ხსნარის ნაკადის გულში. თანამედროვე თეორია გამოდის წარმოდგენიდან, რომლის თანახმადაც მყარი სხეულის ზედაპირზე არ არსებობს სითხის უძრავი ფენა, რომ ხსნარში გახსნილი ნივთიერების ნაწილაკების გადატანა მყარი სხეულის ზედაპირისაკენ განპირობებულია ერთდროულად მიმდინარე ორი პროცესით: 1. მოლეკულური დიფუზიით, რომელიც გამოწვეულია კონცენტრაციის სხვაობით (გრადიენტით) და 2. ხსნარის ნაკადით, (კონვექციით), ამ შერწყმულ პროცესს კონვექციური დიფუზიას უწოდებენ. მისი გამარტივებული სქემა ნაჩვენებია ნახ. 4.3-ზე.



ნახ. 4.3. კონვექციური დიფუზიის გამარტივებული სქემა:

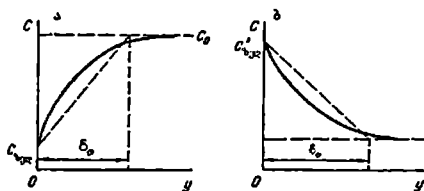
I-ხსნარი; II-გამოსატუტი მყარი ნივთიერება; C_0 და C_s - რეაგენტის კონცენტრაცია ხსნარის მოცულობაში და აწერტილში; v - ხსნარის სიჩქარე; δ - ჰიდროდინამური დიფუზიის სიღრმე და კონვექციური ნაკადის სხეულის ზედაპირამდე.

კონცენტრაცია ა წერტილში განისაზღვრება ფორმულით: $C_s = \frac{C_0}{1 + D(vy_s)}$

სადაც C_0 - კონცენტრაციაა ხსნარის მოცულობაში; v - ხსნარის სიჩქარე; D - დიფუზიის კოეფიციენტი და y_s - მანძილი ა წერტილიდან მყარი სხეულის ზედა-

აპირამდე. ვინაიდან დიფუზიის კოეფიციენტი ხსნარში ძალიან მცირეა ($D \approx 10^{-5} - 10^{-6}$ სმ²/წმ,[1]); ხსნარის მცირე სიჩქარეზეც კი რეაგენტის კონცენტრაცია უდრის C_0 -ს. მხოლოდ ძალიან მცირე მანძილზე მყარ სხეულთან კონცენტრაცია მკვეთრად მცირდება C_0 - დან ნულამდე.

სხეუნიარად, მყ - ხს -ის საზღვარზე ხსნარის კონცენტრაცია იცვლება 0-დან C_0 - მდე (ნახ.4.4), ხოლო მანძილის გაზრდით იცვლება არასწორხაზობრივად ამიტომ შემოტანილია ეფექტური დიფუზიის ფენის სისქის ცნება - $\delta_{\text{ფ}}$, სადაც კონცენტრაცია იცვლება სწორხაზობრივად (ნახ. 4,4.).



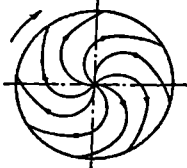
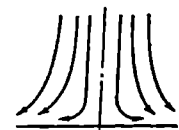
ნახ.4.4 დიფუზიურ ნაკადში მყოფი ნაერთის კონცენტრაციის ცვლილება მყ-ხს საზღვართან. ა - დიფუზია ზედაპირისკენ; ბ - დიფუზია ზედაპირიდან.

განხილული თეორიიდან გამომდინარე, რომ ყველა ნივთიერებას, რომელიც მონაწილეობს დიფუზიაში გააჩნია თავისი დიფუზიური ფენის ეფექტური სისქე. დიფუზიური ფენის ეფექტური სისქე განისაზღვრება დიფუზიის კოეფიციენტით და ხსნარის სიჩქარით ზედაპირის მიმართ. რაც უფრო მცირეა ხსნარის სიჩქარე და მეტია დიფუზიის კოეფიციენტი მით მეტია ეფექტური დიფუზიის სისქე. ფირფიტის შემთხვევაში ხსნარის ლამინარულ მოძრაობის რეჟიმში, დიფუზიური ფენის ეფექტური სისქე ($\delta_{\text{ფ}}$) განისაზღვრება შემდეგი ფორმულით:

$$\delta_{\text{ფ}} \sim D^{1/3} \nu^{1/6} \sqrt{x/\nu_0} \quad (4.27)$$

სადაც: ν - კინემატიკური სიბლანტეა (20°C -ზე $\nu_{\text{H}_2\text{O}} = 0,01$ სმ²/წმ); x - მანძილია ფირფიტის წიბოდან.

დიფუზიის ფენის სისქის ცვლილება ართულებს ექსპერიმენტის შედეგების დამუშავებას, ამიტომ გამოიყენება მბრუნავი დისკოს მეთოდი. ხსნარი აქ გადაიტანება ღერძიდან დისკოს წიბოსაკენ, ხოლო მის ადგილას, მბრუნავი ღერძის მიმართ შედის სითხის ახალი ულუფა (ნახ. 4.5). ხსნარის მოძრაობის საერთო სიჩქარე დისკოს ზედაპირის მიმართ ყველა წერტილში ერთნაირია. ამით მიიღწევა ეფექტური დიფუზიის ფენის თანაბარი სისქე, რომელიც განისაზღვრება შემდეგი ფორმულით: $\delta'_{\text{ფ}} = 1,61 D^{1/3} \nu^{1/6} \sqrt{1/\omega}$ (4.28)



სადაც: ω – დისკოს ბრუნვის კუთხური სიჩქარეა, რადიანი/წმ. დისკოს ზედაპირთან დიფუზიის ნაკადი (როცა ზედაპირზე $C = 0$) იქნება:

$$j = DC_0/\delta'_L = 0,62D^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}C_0 \quad (4.29)$$

სრული ნაკადი იქნება:

$$J = \pi R^2 j \approx 1,9D^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}R^2C_0 \quad (4.30)$$

სადაც R – არის დისკოს რადიუსი. განტოლებებში (4.28–4.30) შესაძლებელია კუთხური სიჩქარე (ω)

– შეცვლილ იქნეს დისკოს ბრუნვათა რიცხვით (n) [1].

ნახ. 4.5 ხსნარის მოძრაობა მბრუნავი დისკოს ზედაპირის მახლობლად.

$$\text{მაშინ: } \delta'_L = 4,97 D^{1/3}\nu^{1/6} \sqrt{1/n};$$

$$j = 0,2D^{2/3}\nu^{-1/6} n^{1/2}C_0;$$

$$J = 0,63D^{2/3}\nu^{-1/6} n^{1/2}R^2C_0.$$

4.3.3. გამოტუტვის პროცესის გარედდიფუზიურ არეში

მიმდინარეობის ნიშნები

გარედდიფუზიით ლიმიტირებული პროცესის სიჩქარე გამოიხატება ფორმულით: $j = DC_0/\delta'_L$, რომლის ანალიზი მიუთითებს ამ არეში პროცესის მიმდინარეობის შემდეგ ნიშნებზე:

1. პროცესის სიჩქარე დამოკიდებულია ხსნარის სიჩქარეზე მყარი ნაწილაკების ზედაპირის მიმართ, ვინაიდან $\delta'_L = f(v)$. ეს ნიშანი, რომელიც გამოხატავს მორევის გავლენას გამოტუტვის სიჩქარეზე, მიუთითებს ან პროცესის გარედდიფუზიით ლიმიტირებაზე, ან გარდამავალ რეჟიმზე, ხოლო მორევის გავლენის არ არსებობისას იმაზე, რომ გარედდიფუზია უფრო სწრაფი სტადიაა, ვიდრე დანარჩენი სტადიები.
2. პროცესის სიჩქარე წრფივ დამოკიდებულებაშია რეაგენტის კონცენტრაციასთან (პირველი რიგი რეაგენტის კონცენტრაციით).
3. პროცესის საერთო წინაღობა ($1/j_L$) არ არის დამოკიდებული დროზე თუ $C_0 = \text{const}$, რადგან $v = \text{const}$ – შემთხვევაში $\delta'_L = \text{const}$.
4. პროცესის სიჩქარე შედარებით ნაკლებადაა დამოკიდებული ტემპერატურაზე, რადგან D და ν მცირედ არის დამოკიდებული მასზე. ამიტომ ექსპერიმენტით განსაზღვრული პროცესის მოჩვენებითი აქტივაციის ენერგია მცირეა (8–16 კჯ/მოლი).

4.4 შიგადდიფუზიის კანონზომიერებანი

შიგადდიფუზიურ კონტროლს ადგილი აქვს მაშინ, როდესაც დიფუზია შენელებულად მიმდინარეობს მყარი ტანის (ნედლეულის, პროდუქტის) ფენაში. შიგა დიფუზიური გამოტუტვა პირველ რიგში განპირობებულია ნედლეულის

გარსის სიმკვრივით, რაც მეტია მისი სიმკვრივე ე.ი. ნაკლებია მისი ფორიანობა მით მეტია ღიფუზიის დამუხრუჭება და ნაკლებია შიგა მასაგადაცემის სიჩქარე. გარსის სიმკვრივეზე მსჯელობა შეიძლება პროდუქტებისა და საწყისი ნივთიერებების მოცულობების შეფარდების მიხედვით ანუ პოლინგ-ბედვორდის კრიტერიუმით:

$$K_{\text{პ-ბ}} = v \frac{v_{\text{პროდ}}}{v_{\text{საწყ}}} = v \frac{M_{\text{პროდ}} / d_{\text{პროდ}}}{M_{\text{საწყ}} / d_{\text{საწყ}}} \quad (4.31)$$

სადაც: v —მყარი პროდუქტის მოლთა რიცხვია, რომელიც წარმოიქმნება 1 მოლი საწყისი ნივთიერებისაგან; $v_{\text{პროდ}}$ და $v_{\text{საწყ}}$ — შესაბამისად პროდუქტისა და საწყისი ნედლეულის მოლური მოცულობები; $M_{\text{პროდ}}$ და $M_{\text{საწყ}}$ — პროდუქტის და საწყისი ნედლეულის მოლეკულური მასები, $d_{\text{პროდ}}$ და $d_{\text{საწყ}}$ — პროდუქტისა და საწყისი ნედლეულის სიმკვრივე.

მაგალითად (3.9) რეაქციისათვის $v_{\text{CaCO}_3} = M_{\text{CaCO}_3} / d_{\text{CaCO}_3} = 100 / 2,71 \approx 37$;

$$v_{\text{CaWO}_4} = M_{\text{CaWO}_4} / d_{\text{CaWO}_4} = 288 / 6 \approx 48 \text{ მაშინ } K_{\text{პ-ბ}} = 1 \cdot \frac{37}{48} \approx 0,8$$

რადგან რეაქციის შედეგად მიღებული პროდუქტის მოცულობა ნაკლებია საწყისი ნივთიერების მოცულობაზე, ამიტომ გარსი იქნება ფხვიერი და ფორიანი. ექსპერიმენტით დადასტურდა, რომ შევლიტის სოდით დაშლისას. CaCO_3 -ის გარსი არ ახდენს გავლენას ღიფუზიურ წინაღობაზე. მკვრივი გარსი წარმოიქმნება თუ $K_{\text{პ-ბ}} > 1$ -ზე, მაგრამ თუ პროდუქტის მოცულობა მნიშვნელოვნად მეტია, მაშინ შეიძლება მოხდეს მისი ატკეჩა და იგი ასევე არ შეაფერხებს ღიფუზიის პროცესს. გამოტუტვის პროცესში პროდუქტის ფენის სისქე მატულობს, ამასთან სისქის ნამატი პროპორციულია პროდუქტის მასის ზრდისა:

$$d\delta_{\text{პ}} / d\tau = (dG_{\text{პ}} / d\tau) / (d_{\text{პ}} S) \text{ ან } d\delta_{\text{პ}} / d\tau = j / d_{\text{პ}}$$

თუ პროცესი მიმდინარეობს შიგადიფუზიურ არეში, მაშინ

$$j = DC_0 / \delta_{\text{პ}} \text{ და } d\delta_{\text{პ}} / d\tau = DC_0 / (d_{\text{პ}} \cdot \delta_{\text{პ}})$$

გარდაქმნისა და ინტეგრირების შედეგად ვღებულობთ:

$$\delta_{\text{პ}}^2 = (2DC_0 / d_{\text{პ}}) \tau$$

თუ რეაგენტის ზედაპირი და კონცენტრაცია უმნიშვნელოდ იცვლება (რაც დამახასიათებელია დაბალი ამოღების ხარისხისათვის), მაშინ $\delta_{\text{პ}} \sim \sqrt{\tau}$ და

$$G_{\text{პ}} = \delta_{\text{პ}} S d_{\text{პ}} = S \sqrt{2DC_0 / d_{\text{პ}}} \tau$$

$$\text{საიდანაც,} \quad G_{36} \sim \sqrt{\tau} \quad (4.32)$$

ე.ი. ამოღებული ნაერთის რაოდენობა პროპორციულია კვადრატული ფესვის გამოტუტვის ხანგრძლივობიდან.

შიგა - დიფუზიის წინააღმდეგობის გამო გამოტუტვის კუთრი სიჩქარე დროთა განმავლობაში მცირდება:

$$j = DC_0/\delta_{36} \sim 1/\sqrt{\tau} \quad (4.33)$$

4.4.1. გამოტუტვის პროცესის შიგადიფუზიურ არეში

მიმდინარეობის ნიშნები.

1. ყველაზე დამახასიათებელი ნიშანია როდესაც გამოტუტვის პროცესის კუთრი სიჩქარე მცირდება ხანგრძლივობის ზრდით (4.33) განტოლების მიხედვით.
2. პროცესის სიჩქარე პირდაპირ პროპორციულია რეაგენტის კონცენტრაციისა.
3. პროცესის სიჩქარე შედარებით მცირეაა დამოკიდებული ტემპერატურაზე, აქტივაციის ენერგია შეადგენს 8-20 კჯ/მოლზე.

შიგა- და გარედიფუზიურ არეებში მიმდინარე გამოტუტვის პროცესის სიჩქარეები ერთნაირად არიან დამოკიდებული რეაგენტის კონცენტრაციისა და ტემპერატურისაგან, ამიტომ მათ შორის მალიმიტირებული სტადიის გამოსავლენად უნდა დადგინდეს პროცესის სიჩქარეზე მორევისა და ხანგრძლივობის გავლენა.

4.5. დიფუზიური კინეტიკა ორი და მეტი გახსნილი რეაგენტის მონაწილეობით

გამოტუტვის პროცესისათვის ორი რეაგენტის მონაწილეობით, როგორცაა მაგალითად, ოქროს გახსნა ციანიდში ჟანგბადის თანაობისას, განხილული უნდა იქნას რეაქციის სიჩქარის დამოკიდებულება ხსნარში მყოფი რეაგენტების კონცენტრაციებისაგან, როცა მალიმიტირებული სტადია გარე- ან შიგადიფუზიაა:

$$aA_{\text{ხს}} + bB_{\text{ხს}} + qQ_{\text{ფ}} = \ell L_{\text{ხს}}$$

რაოდენობრივად $Q_{\text{ფ}}$ გადასვლა ხსნარში სტექიომეტრიულადაა დაკავშირებული A და B რეაგენტების დანახარჯთან და წარმოქმნილ L -პროდუქტის მასასთან. ამიტომ გამოტუტვის კუთრი სიჩქარისათვის სამართლიანია შემდეგი თანაფარდობა: $j_Q = (q/a)j_A = (q/b)j_B = (q/\ell)j_L$

j_A და j_B შეცვლისას შესაბამისი დიფუზიის კოეფიციენტებითა და კონცენტრაციული გრადიენტებით მიიღება:

$$j_Q = (q/a)(D_A/\delta_A)(C_{0(A)} - C_{\text{ფლ}(A)}) \quad (4.34)$$

$$j_Q = (q/b)(D_B/\delta_B)(C_{0(B)} - C_{\text{ფლ}(B)}) \quad (4.35)$$

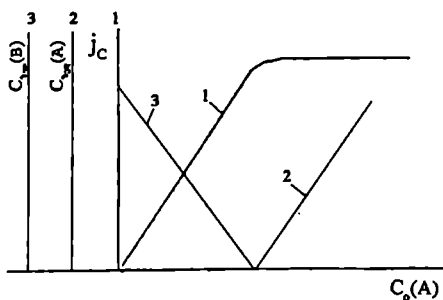
$$\text{და } \frac{1}{a} \frac{D_A}{\delta_A} (C_{0(A)} - C_{\text{ფლ}(A)}) = \frac{1}{b} \frac{D_B}{\delta_B} (C_{0(B)} - C_{\text{ფლ}(B)}) \quad (4.36)$$

სადაც: $C_{0(A)}$ და $C_{0(B)}$ – A და B ნივთიერების კონცენტრაციებია ხსნარის მოცულობაში; $C_{ზელ(A)}$ და $C_{ზელ(B)}$ – A და B რეაგენტის კონცენტრაციებია გამოსატუტი ნივთიერების ზედაპირზე; δ_A და δ_B – დიფუზიური ფენის სისქეებია A და B ნივთიერებებისათვის (გარედიფუზიისას $\delta_A \neq \delta_B$).

(4.34), (4.35) და (4.36) განტოლებების ანალიზით დგინდება, თუ როგორ იცვლება გამოტუტვის სიჩქარე ერთ-ერთი რეაგენტის კონცენტრაციის თანდათანობითი გაზრდით. თუ $C_{0(B)} = \text{const}$, A რეაგენტის მცირე კონცენტრაციისას გამოსატუტი ნივთიერების ზედაპირზე მისი რაოდენობა უდრის ნულს, რადგან იგი უმაღლეს დონეზე რეაქციაში და ზედაპირზე რჩება B-ს ჭარბი რაოდენობა, რადგან მისი ხარჯი A-ს ექვივალენტურია. (4.34)–(4.36) განტოლებებიდან გამომდინარეობს:

$$j_Q = (q/a)(D_A/\delta_A)C_{0(A)} \quad (4.37)$$

$$C_{ზელ(B)} = C_{0(B)} - \frac{b}{a} \frac{D_A}{D_B} \frac{\delta_B}{\delta_A} C_{0(A)} \quad (4.38)$$



ნახ. 4.6. გამოტუტვის ზეღერითი სიჩქარის (1) და რეაგენტების A(2) და B(3) ზედაპირული კონცენტრაციების დამოკიდებულება A რეაგენტის კონცენტრაციისაგან ხსნარში.

ამგვარად, A-ს კონცენტრაციის ზრდით გამოტუტვის ზეღერითი სიჩქარე იზრდება და B-ს კონცენტრაცია ზედაპირზე მცირდება, მაგრამ იმ მომენტიდან როდესაც $C_{ზელ(B)} = 0$, პროცესის სიჩქარის ზრდა წყდება და ზედაპირზე იწყება A-ს დაგროვება (ნახ. 4.6). A-ს კონცენტრაციის განსაზღვრა შეიძლება (4.38) განტოლებიდან, როცა $C_{ზელ(B)} = 0$:

$$C_{0(B)} - \frac{b}{a} \frac{D_A}{D_B} \frac{\delta_B}{\delta_A} C_{0(A)} = 0$$

აქედან

$$C_{0(A)} = C_{0(B)} \left(\frac{a}{b} \right) \left(\frac{D_B}{D_A} \right) \left(\frac{\delta_A}{\delta_B} \right) \quad (4.39)$$

გამოტუტვის ზღერული ნაკადის განსაზღვრა შეიძლება $C_{0(A)}$ -ს ჩასმით (4.37)-ში:

$$j_{\max(Q)} = (q/b)(D_B/\delta_B)C_{0(B)} \quad (4.40)$$

ამგვარად, ორი რეაგენტის თანაობისას დიფუზური კინეტიკის თავისებურება იმაშია, რომ თვითოეულის კონცენტრაციის გადიდება მანამდე იწვევს სიჩქარის ზრდას, სანამ ხსნარში კონცენტრაციათა შეფარდება არ მიაღწევს შემდეგ მნიშვნელობას:

$$C_{0(A)}/C_{0(B)} = (a/b)(D_B/D_A)\delta_A/\delta_B \quad (4.41)$$

და როდესაც კონცენტრაციები ორივე რეაგენტისა ზედაპირზე არ გაუტოლდება ნულს. ეს ფარდობა (4.41) განსაზღვრავს A და B რეაგენტების დიფუზურ სტექიომეტრიას, რომელიც განსხვავდება რეაქციის სტექიომეტრიისაგან.

თუ მალიმიტირებელ სტადიას შიგადიფუზია წარმოადგენს, მაშინ $\delta_A = \delta_B$ და ფარდობა იქნება:

$$C_{0(A)}/C_{0(B)} = (a/b)(D_B/D_A) \quad (4.42)$$

იგივე ფარდობა იქნება გარედიფუზურ არეში მიმდინარე პროცესის დროსაც იმ პირობით, თუ ხსნარის სიჩქარე მყარი ზედაპირის მიმართ გაუტოლდება ნულს (ანუ, როდესაც პროცესი მიმდინარეობს მორევის გარეშე). ამ შემთხვევაში დიფუზია გავრცელებულია ხსნარის მთელ მოცულობაში (ე.ი. თითოეული რეაგენტის დიფუზიის ფენის სისქე ტოლია აპარატის გეომეტრიული ზომის). თუ ხსნარის სიჩქარე არ უდრის ნულს, მაშინ ეფექტური დიფუზიური ფენების ფარდობა განისაზღვრება განტოლებით:

$$\delta_A/\delta_B = (D_A/D_B)^{1/3}$$

ხოლო ამ ფარდობის ჩასმით (4.41)–ში მიიღება:

$$C_{0(A)}/C_{0(B)} = (a/b)(D_B/D_A)^{2/3} \quad (4.43)$$

დიფუზიის კინეტიკის ამ კანონზომიერების გამოყენება ციანურ ხსნარებში ოქროს გახსნის მაგალითით ნაჩვენებია [1]–ში.

4.6. კინეტიკურ არეში მიმდინარე პროცესების კანონზომიერებანი.

დიფუზური დაბუხრუჭების გარეშე (მორევის მაღალი სიჩქარე, მყარი პროდუქტების ზედაპირზე მკერძივით გარსის არ არსებობა ან მაღალი ფორიანი გარსის არსებობა) გამოტუტვის პროცესი კონტროლდება ქიმიური რეაქციით.

4.6.1. ქიმიური კინეტიკის ძირითადი ცნებები [7]

ქიმიური კინეტიკის კანონზომიერებანი აიხსნება შეჯახების თეორიით, რომლის მიხედვითაც ქიმიური რეაქციის სიჩქარე, ე.ი. დროის ერთეულში წარმოქმნილი პროდუქტის მოლეკულათა რიცხვი, განისაზღვრება მორეაგირე ნაწილაკების აქტიური შეჯახების რიცხვით. შეჯახების სიხშირე, რომელშიც

მონაწილეობენ ერთდროულად სხვადასხვა სახეობის მოლეკულები — n_A და n_B ცხადია განისაზღვრება შეჯახების რიცხვით და იმ შეჯახებების წილით, რომელიც მოდის A ნივთიერების n_A მოლეკულების შეჯახებაზე B-ს n_B მოლეკულებთან. A-ნივთიერების n_A მოლეკულების შეჯახების ალბათობა პროპორციულია A- მოლეკულათა წილისა საერთო მოლეკულების რიცხვში, ე.ი. n_A ხარისხში აყვანილი A-ნივთიერების კონცენტრაციისა ხსნარში, ხოლო B - ნივთიერების, მოლეკულების შეჯახება პროპორციული იქნება B- მოლეკულათა წილისა ან კონცენტრაციისა აღებული n_B -ხარისხში:

$$dN_L/(Vdt) \sim z_n C_A^{n_A} C_B^{n_B} \quad (4.44)$$

სადაც: N_L - წარმოქმნილი L-პროდუქტის მოლეკულათა რიცხვია; V- სარეაგირო სივრცის მოცულობა; z_n - n-მოლეკულების შეჯახების რიცხვი მოცულობისა და დროის ერთეულში; C_A და C_B - შესაბამისად A და B ნივთიერებების კონცენტრაციები.

A და B ნივთიერების მოლეკულათა შეჯახებამ ქიმიური ურთიერთობა რომ გამოიწვიოს უნდა შესრულდეს ორი პირობა: 1. შეჯახების მომენტში მოლეკულები უნდა ურთიერთ ორიენტირებულნი იყვნენ. ამის ალბათობას ითვალისწინებს p - მამრავლი, რომლის სიდიდე მოლეკულის აღნაგობაზეა დამოკიდებული; 2. ურთიერთმიმართ მოძრავე მოლეკულათა კინეტიკური ენერგია უნდა აღემატებოდეს აქტივაციის ენერგიას - E, რათა შეჯახების შედეგად წარმოიქმნას აქტივირებული კომპლექსი, რომელიც შემდგომში თვითნებურად დაიშლება პროდუქტის წარმოქმნით (ნახ. 4.7.). შეჯახების წილი პროპორციულია იმ მოლეკულებისა, რომელთა კინეტიკური ენერგია აღემატება E-ს ე.ი. პროპორციულია ბოლცმანის მამრავლის $e^{-E/(RT)}$. ამრიგად, პროდუქტის დროის ერთეულში წარმოქმნილი მოლეკულათა რიცხვი N_L ხსნარის ერთეულ მოცულობაში განისაზღვრება:

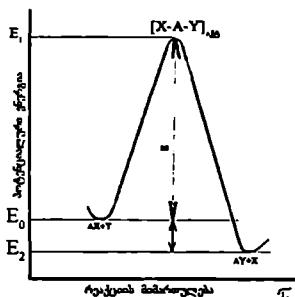
$$\frac{dN_L}{Vdt} = k z_n p e^{-E/(RT)} C_A^{n_A} C_B^{n_B} \quad (4.45)$$

სადაც k - პროპორციულობის კოეფიციენტი. თუ სიჩქარის კონსტანტაში-K გაერთიანდება კონცენტრაციისაგან დამოუკიდებელი მამრავლები და პროდუქტის მოლეკულათა რიცხვი N_L შეიცვლება მისი პროპორციული პროდუქტის მასით- G_L მიღება:

$$dG_L/(Vdt) = K C_A^{n_A} C_B^{n_B} \quad (4.46)$$

პროდუქტის მასა მოცულობის ერთეულში G_L/V წარმოადგენს პროდუქტის კონცენტრაციას C_L , ამიტომ:

$$\frac{dC_L}{dt} = KC_A^{n_A} C_B^{n_B} \quad (4.47)$$



ნახ. 4.7. სისტემის ენერგეტიკული მდგომარეობის ცვლილება პომოგენური რეაქციის მსვლელობისას. $AX+Y$ და $AY+X$ - შესაბამისად სისტემის საწყისი და საბოლოო მდგომარეობა; $[X-A-Y]_{\text{აქტ}}$ - აქტივირებული კომპლექსი; E - აქტივაციის ენერგია

(4.46) და (4.47) კინეტიკურ ფორმულებში n_A და n_B ხარისხის მაჩვენებლებს უწოდებენ რეაქციის რიგს A და B ნივთიერების მიხედვით, ზოლო ხარისხის მაჩვენებლების ჯამს - $n_A + n_B = n$ რეაქციის საერთო (ჯამურ) რიგს.

კერძო შემთხვევაში, როცა რეაქცია ერთ სტადიაში მიმდინარეობს, ხარისხის მაჩვენებლები ემთხვევა სტექიომეტრიულ კოეფიციენტებს ($n_A = \nu_A$; $n_B = \nu_B$), ხშირად კი რეაქციები რამოდენიმე ელემენტარული სტადიებით მიმდინარეობენ და ამიტომ $n_A \neq \nu_A$; $n_B \neq \nu_B$, ზოლო რეაქციის რიგი განსხვავდება სტექიომეტრიული კოეფიციენტების ჯამისაგან $n \neq \nu_A + \nu_B$.

თუ ერთი ელემენტარული სტადიის სიჩქარე უფრო მცირეა ვიდრე სხვა სტადიებისა, მაშინ კინეტიკურ განტოლებაში ხარისხის მაჩვენებლები შეესაბამება შენელებული სტადიის სტექიომეტრიულ კოეფიციენტს. ეს გამოიყენება რეაქციის მექანიზმის დადგენისას. მეტალურგიულ პროცესებში რეაქციები მიმდინარეობენ ერთი მარათულებით წონასწორული კონსტანტის დიდი მნიშვნელობით, ამიტომ ისინი შეიძლება ჩაითვალოს, როგორც კინეტიკურად შეუქცევადნი.

4.6.2. მყარი ნივთიერების ზედაპირზე მიმდინარე,

რეაქციის კინეტიკის თავისებურებანი [7,8,16].

მორავიერე ნივთიერებებიდან თუ ერთ-ერთი (A) მყარ მდგომარეობაშია, მაშინ გახსნილ და მყარ მოლეკულათა შეჯახების რაოდენობა პროპორციულია მყარი ნივთიერების ზედაპირისა:

$$\frac{dG_L}{dt} = KC_B^{n_B} S_A \quad (4.48)$$

პეტეროგენული რეაქციები უფრო ხშირად მიმდინარეობენ ნივთიერებების ადსორბციით. განასხვავებენ ორი სახის ადსორბციას: ფიზიკურს, რომელიც განპირობებულია ვან-დერ-ვალსის (ანუ დიპოლური) ძალებით, მიმდინარეობს

აქტივაციის ენერგიის გარეშე და ძალიან სწრაფად; ქიმიურს, როდესაც ადსორბირებული მოლეკულები დაკავშირებულია ზედაპირთან ქიმიური ბმებით. ამ ძალების ურთიერთქმედებისათვის აუცილებელია მოლეკულათა დეფორმაცია, რისთვისაც საჭიროა აქტივაციის ენერგია (“აქტივირებული” ადსორბცია). ქიმიური ადსორბცია შენელებული პროცესია, მაგრამ თუ მოლეკულა დეფორმირებულია იგი ადვილად შედის ქიმიურ ურთიერთობაში ე.ი. ნაკლებია აქტივაციის ენერგია და მეტია ქიმიური რეაქციის სიჩქარე.

რეაქციის სიჩქარეზე გავლენას ახდენს ადსორბციის სითბო. ადსორბირებულ მოლეკულებს თუ გააჩნიათ უფრო ნაკლები ენერგია ვიდრე თავისუფალ მდგომარეობაში, მაშინ აქტივირებული კომპლექსის ჭარბი ენერგია (მოჩვენებითი აქტივაციის ენერგია) უდრის აქტივაციის ენერგიისა და ადცორბციის სითბოს სხვაობას. ამიტომ ქიმიური ადსორბცია შეიძლება იქნეს უფრო შენელებული სტადია, ვიდრე შემდეგი რეაქცია და მაშინ პეტეროვებული რეაქციის კინეტიკური განტოლება დაემთხვევა ადსორბციის კინეტიკურ განტოლებას:

$$\frac{dG_L}{(Sdt)} = K\Theta_A^{n_A}\Theta_B^{n_B} \quad (4.49)$$

სადაც: S – მყარი ნივთიერების ზედაპირია; Θ_A და Θ_B – ზედაპირის წილებია, რომელნიც დაკავებულია A და B მოლეკულებით. ისინი განისაზღვრება ადსორბციის კინეტიკური განტოლების საფუძველზე და მათი საბოლოო სახეა:

$$\Theta_A = b_A C_A / (1 + b_A C_A + b_B C_B) \quad (4.50)$$

$$\Theta_B = b_B C_B / (1 + b_A C_A + b_B C_B) \quad (4.51)$$

სადაც b_A და b_B – A და B ნივთიერებების ადსორბციული წონასწორული კონსტანტებია, ანუ ნივთიერებების ადსორბციისა და დესორბციის სიჩქარეების კონსტანტების შეფარდებებია $b_A = K_A/K_A'$ და $b_B = K_B/K_B'$.

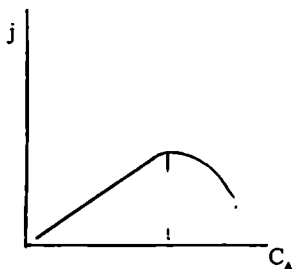
ამ მნიშვნელობების შეტანით 4.49 ფორმულაში რეაქციის სიჩქარე იქნება:

$$\frac{dG_L}{(Sdt)} = K \left(\frac{b_A C_A}{1 + b_A C_A + b_B C_B} \right)^{n_A} \left(\frac{b_B C_B}{1 + b_A C_A + b_B C_B} \right)^{n_B} \quad (4.52)$$

ამ განტოლებიდან ჩანს, რომ ექსპერიმენტით დადგენილი რეაქციის ჯამური რიგი დამოკიდებულია რეაგენტთა კონცენტრაციაზე. მცირე კონცენტრაციების შემთხვევაში ($b_A C_A \ll 1$, $b_B C_B \ll 1$), რეაგენტის სიჩქარე პროპორციულია $C_A^{n_A} \cdot C_B^{n_B}$ ნამრავლის, ე.ი. რეაქციის რიგი ტოლია $n_A + n_B$. მაღალ კონცენტრაციებზე ($b_A C_A \gg 1$, $b_B C_B \gg 1$ და $b_A C_A \approx b_B C_B$) რეაქციის სიჩქარე პრაქტიკულად

არ არის დამოკიდებული რეაგენტების კონცენტრაციაზე, ე.ი. - $n=0$. თუ ერთი რეაგენტის კონცენტრაცია მცირეა, ხოლო მეორესი მაღალი, მაშინ რეაქციის სიჩქარე პირველი რეაგენტის კონცენტრაციის გაზრდით მატულობს, მეორე რეაგენტის კონცენტრაციის გაზრდით კი კლებულობს. აღსანიშნავია, რომ რეაქციის სიჩქარე მატულობს C_A -ს გაზრდით მხოლოდ იქამდე, ვიდრე B -ნივთიერების აღსორბირებული ზედაპირის წილი არ შემცირდება ნულამდე. მაშინ რეაქციის სიჩქარის მაღლიმიტირებელი იქნება B -ნივთიერების აღსორბაცია. შემდგომში A რეაგენტის კონცენტრაციის ზრდა შეამცირებს პროცესის სიჩქარეს (ნახ.4.8). მაქსიმალური სიჩქარე შეესაბამება კონცენტრაციების შეფარდებას:

$$C_A/C_B = (v_A/v_B)(K_B/K_A)$$



სადაც K_B და K_A შესაბამისად A და B რეაგენტების აღსორბციის სიჩქარეების კონსტანტებია; v_A და v_B სტექიომეტრიული კონცენტრაციები.

რეაქციის სიჩქარე უკუპროპორციულია L - პროდუქტის კონცენტრაციისა, რადგან ხდება მისი დალექვა მდნის ზედაპირზე, რაც აბრკოლებს

ნახ. 4.8 რეაქციის სიჩქარის დამოკიდებულება A რეაგენტის კონცენტრაციისაგან, B - რეაგენტის მუდმივი კონცენტრაციისა

მასზე რეაგენტის აღსორბციას. თუ რეაგენტი უკეთ აღსორბირდება ვიდრე რეაქციის პროდუქტი, მაშინ რეაქციის სიჩქარის შემცირება არ შეიძლება.

4.6.3. კინეტიკურ არეში მიმდინარე პროცესის ნიშნები

1. კინეტიკური რეჟიმი ხასიათდება იმით, რომ პროცესს შიგა - და გარედიფუზიისათვის დამახასიათებელი გასარჩევი ნიშანი არ გააჩნია, ე.ი. რეაქციის სიჩქარე არ არის დამოკიდებული მორევის პირობებზე და ზანგრძლივობაზე; თუ ამას ჩავთვლით ერთ-ერთ ნიშნად, მაშინ ის კიდევ ხასიათდება ორი ნიშნით: 1. რეაქციის სიჩქარე დიდათაა დამოკიდებული ტემპერატურაზე (აქტივაციის ენერგია $\sim 40-300$ კჯ/მოლ); 2. პროცესის რიგი (გახსნილ რეაგენტის მიხედვით) განსხვავდება ერთისაგან; იგი შეიძლება იყოს ერთზე მეტი ან ნაკლები-წილადი, ნულოვანი და უარყოფითიც კი. მაგრამ ბოლო ორი ნიშანი ცალსახად ვერ დაადასტურებს კინეტიკურ რეჟიმს, რადგან ჯერ ერთი, დიფუზურ პროცესებს შეიძლება ჰქონდეს მცირე აქტივაციის ენერ-

გიაც და პირველი რიგიც რეაგენტის მიმართ, რომლებიც ასევე შეიძლება ჰქონდეს გარდამავალ რეჟიმსაც.

4.7 გამოტუტვის კინეტიკის კვლევის მეთოდика.

4.7.1 პროცესის სიჩქარის საწყისი განტოლებები.

გამოტუტვის კინეტიკის ექსპერიმენტალური შესწავლის მიზანია პროცესის სიჩქარის დამოკიდებულების განსაზღვრა ძირითადი ტექნოლოგიური პარამეტრებისაგან (ტემპერატურა, რეაგენტთა კონცენტრაცია) და მალიმიტირებელი სტადიის დადგენა. ეს იძლევა საშუალებას შეირჩეს გამოტუტვის ოპტიმალური რეჟიმი.

ექსპერიმენტულად განსაზღვრული მალიმიტირებელი სტადიის გარეშე გამოტუტვის სიჩქარე აღიწერება ფორმალურ-კინეტიკური განტოლებებით, რომელსაც შექცევადი რეაქციისათვის აქვს სახე:

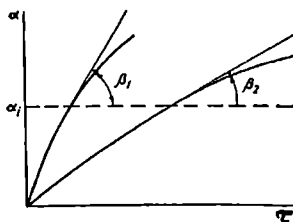
$$-\frac{d\alpha}{dt} = \overrightarrow{K}(C_{01} - v_1 G_0 \alpha)^{n_1} (C_{02} - v_2 G_0 \alpha)^{n_2} \dots \varphi(\alpha) - \overleftarrow{K}\Psi(\alpha) \quad (4.53)$$

შუქცევადი რეაქციისათვის:

$$-\frac{d\alpha}{dt} = K(C_{01} - v_1 G_0 \alpha)^{n_1} (C_{02} - v_2 G_0 \alpha)^{n_2} \dots \varphi(\alpha) \quad (4.54)$$

სადაც: $\frac{d\alpha}{dt}$ რეაქციის სიჩქარეა, გამოხატული გამოტუტვის ხარისხის

ცვლილებით $[(\alpha = (G_0 - G)/G_0)]$ დროის ერთეულში; C_0 - რეაგენტის საწყისი კონცენტრაცია; v_1 - რეაგენტის კონცენტრაციის ცვლილება; n_i - პირდაპირი რეაქციის რიგი შესაბამისი რეაგენტის მიხედვით; $\varphi(\alpha)$ - ფუნქცია, რომელიც ითვალისწინებს სიჩქარის ცვლილებას ზედაპირის შემცირების გამო. $K\Psi(\alpha)$ - შექცევადი რეაქციის სიჩქარე.



ნახ. 4.9 გამოტუტვის სიჩქარის განსაზღვრა მზების τ -ის კუთხის მიხედვით $(d\alpha/d\tau)_{\alpha_i} = \tau \beta_i$

ექსპერიმენტი საზღვრავს გამოტუტვის ხარისხის დამოკიდებულებას მისი ხანგრძლივობისაგან (ნახ. 4.9), სხვადასხვა პირობებში (ტემპერატურა, კონცენტრაცია).

მრუდის მიხედვით პოულობენ გამოტუტვის სიჩქარეს ნებისმიერ დროის შესაბამის წერტილში მრუდის მიმართ მხების გატარებით. $d\alpha/d\tau = \tau \beta$ გამოტუტვის სიჩქარის დამოკიდებულება ტემპერატურისაგან ხასიათდება მორვე-

ნებითი აქტივაციის ენერგიით, ხოლო რეაგენტთა კონცენტრაციისაგან -

-პროცესის რიგის მნიშვნელობით თვითოეულ რეაგენტთა მიმართ. უფრო დაწვრილებით ამ საკითხების გაცნობა შეიძლება [1,2].

4.8. დისპერსული მყარი ნივთიერების გამოტუტვის კინეტიკა.

4.8.1. მარცვლების ზომების მნიშვნელობა.

გამოტუტვაზე, როგორც წესი, მიეწოდება დაწვრილმანებული მასალა სხვადასხვა გრანულამეტრული შემადგენლობით. გამოტუტვის პროცესში ასეთი მასალის ზედაპირი იცვლება, რაც რეაგენტის კონცენტრაციის შემცირებასა და პროდუქტის დაგროვებასთან ერთად ცვლის გამოტუტვის სიჩქარეს. თუ რეაქცია შეუქცევადია

$$\frac{d\alpha}{dt} = KC^nS$$

სადაც: C – რეაგენტის კონცენტრაცია; n – რეაქციის რიგი რეაგენტის მიმართ; S – მყარი ფაზის ზედაპირი, K – რეაქციის კონსტანტა.

ენიიდან ზედაპირი დაკავშირებულია მყარი ფაზის მასასთან $S = f(\alpha)$, რიგ შემთხვევაში $f(\alpha)$ შეიძლება განვიხილოთ, როგორც ნივთიერების გამოტუტვა-ვად დარჩენილი წილის – $(1-\alpha)$ ხარისხობრივი ფუნქცია $S = S_0(1-\alpha)^\beta$ სადაც S_0 საწყისი ზედაპირია. მაშინ

$$\frac{d\alpha}{dt} = KS_0C^n(1-\alpha)^\beta \quad (4.55)$$

ამ შემთხვევაში რეაქცია თითქოს ღებულობს “რიგს” მყარი ნაერთის მიმართ და იგი უდრის β , რომლის მნიშვნელობა დამოკიდებულია მასალის ნაწილაკის ფორმაზე – სფერული, კუბური და ტეტრაედრული ფორმის ნაწილაკებისათვის $\beta=2/3$; ნემსისებურისათვის $\beta=1/2$, ფირფიტისებურისათვის $-\beta=0$ და ამიტომ უკანასკნელისათვის:

$$\frac{d\alpha}{dt} = KS_0C^n \quad (4.56)$$

გამოტუტვის ხარისხის (α) დამოკიდებულება პროცესის ხანგრძლივობისაგან შეიძლება დადგინდეს (4.55) ფორმულის გარდაქმნით:

$$1-(1-\alpha)^{1-\beta} = (1-\beta)KS_0C^n\tau \quad (4.57)$$

სხვადასხვა ფორმის ნაწილაკების (4.57) განტოლების ამოხსნა იძენს შემდეგ სახეს:

$$\text{იზომეტრიული ნაწილაკებისათვის } \beta=2/3 \quad 1-(1-\alpha)^{1/3} = 1/3KS_0C^n\tau \quad (4.58)$$

$$\text{ნემსისებური ნაწილაკებისათვის } \beta=1/2 \quad 1-(1-\alpha)^{1/2} = 1/2KS_0C^n\tau \quad (4.59)$$

$$\text{ბრტყელი ნაწილაკებისათვის } \beta=0 \quad \alpha = K S_0 C^n \tau \quad (4.60)$$

ეს ფორმულები გამოსადეგია კინეტიკურ და გარდდიფუზიურ არეში მიმდინარე პროცესებისათვის. შიგადიფუზიური კონტროლით მიმდინარე პროცესებისათვის გამოტუტვის სიჩქარის დამოკიდებულებას პროცესის ხანგრძლივობაზე შედარებით ზუსტად გამოსახავს ვალენსის განტოლება:

$$\frac{[1 + (z-1)\alpha]^{2/3} + (z-1)(1-\alpha)^{2/3} - z}{1-z} = K\tau \quad (4.61)$$

სადაც: z არის მყარი პროდუქტისა და რეაქციაში შესული საწყისი ნივთიერების მოცულობების შეფარდება, რომელიც პილინგ-ბედვორდის კრიტერიუმის (4.31) ტოლია.

4.9. კრისტალური მესრის დეფექტების გავლენა

მყარი-სითხის გამყოფ ზედაპირზე რეაქციის კინეტიკაზე

მყარ კრისტალურ ნივთიერებებს გააჩნიათ სხვადასხვა ტიპის დეფექტები, რომლებიც გავლენას ახდენენ მათ ფიზიკურ თვისებებზე და ქიმიურ აქტივობაზე.

დეფექტების მქონე კრისტალები იყოფა არასრულყოფილ და არასტექიომეტრიულ კრისტალებად. არასრულყოფილი კრისტალების შედგენილობა სტექიომეტრიულია, მაგრამ მათ სტრუქტურაში დარღვეულია ატომებისა და იონების განლაგება.

არასტექიომეტრიული კრისტალებისათვის დამახასიათებელია სტექიომეტრიულ ფორმულაში ერთ-ერთი კომპონენტის სიჭარბე ან დანაკლისი მაგრამ მესრის ტიპი შენარჩუნებულია.

დეფექტებს ასევე მიეკუთვნება სხვადასხვა სახის დისლოკაცია (განაპირა, ხრახნისებრი), რომელიც წარმოიქმნება კრისტალების ზრდის, დეფორმაციის ან დაწვრილმანების პროცესში.

დეფექტის გამო რეალური კრისტალის თავისუფალი ენერგია ($\Delta G_{\text{ფ}} - \Delta G_{\text{დეფ}}$) სიდიდით მეტია ვიდრე იდეალურის $\Delta G_{\text{ფ}}$, რაც განაპირობებს მათ უფრო მეტ რეაქციის უნარს.

დეფექტების მქონე მინერალების გამოტუტვისას წონასწორობის კონსტანტა მეტია, ე.ი. მეტია გამოტუტვის ხარისხიც და ნაკლებია რეაგენტის ხარჯი.

დეფექტები მოქმედებენ აგრეთვე კიმიური რეაქციის სიჩქარეზე. კრისტალური მესრის კავშირები სუსტდება დეფექტების გამო, რაც იწვევს აქტივაციის ენერგიის შემცირებას $\Delta E_{\text{დეფ}}$ -ით და რეაქციის კონსტანტის ზრდას:

$$K_{\text{დეფ}} = K_{\text{იდეალ}} \exp[\Delta E'_{\text{დეფ}}/(RT)] \quad (4.62)$$

რადგან $\Delta E_{\text{დეფ}} > 0$, $\exp[\Delta E_{\text{დეფ}}/(RT)] > 1$. აქედან გამომდინარეობს, რომ $K_{\text{დეფ}} > K_{\text{იდეალ}}$.

4.10. მყარი ნივთიერებების აქტივაციის მეთოდები

კრისტალურში მყოფი დეფექტები ზრდიან მყარი ნაერთების აქტივობას. ამ მოვლენას იყენებენ გამოტუტვის პროცესის ინტენსიფიკაციისათვის საწყისი ნედლეულის აქტივიზაციით. შესაძლებელია ჩატარდეს მყარი ნივთიერების აქტივიზაცია მექანიკური და თერმული მეთოდებით. პირველი უნივერსალურია და სულ უფრო დიდ გავრცელებას პოულობს.

4.10.1. მყარი ტანის მექანიკური აქტივაცია

მექანიკური დაწვრილმანებისას მყარი ტანის ენერგიის მარაგი იზრდება მისი კუთრი ზედაპირის გაზრდით, დეფორმაციით და კრისტალური მესრის ნაწილობრივი დანგრევით, რაც იწვევს დისლოკაციისა და ატომური დეფექტების კონცენტრირებას. აქტივირებული ნივთიერების ჯიბის ენერგიის მარაგი ΔG^* უფრო მაღალია, ვიდრე იდეალურის

$$\Delta G^* = \Delta G^*_{\text{ზედ}} + \Delta G^*_{\text{დეფ}} \quad (4.63)$$

სადაც $\Delta G^*_{\text{ზედ}}$ ზედაპირის ჭარბი ენერგიაა; $G^*_{\text{დეფ}}$ - მესრის დეფექტების წარმოქმნის ენერგია.

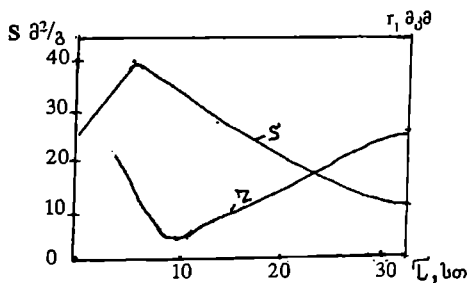
ცნობილი განტოლებიდან $\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$ გამომდინარეობს, რომ როცა ენტროპიის სიჭარბე ΔS^* - მცირეა (ანუ მესრის მოუწყვსრიგებადობა უმნიშვნელოა და კრისტალური მდგომარეობა შენარჩუნებულია) ჯიბის ენერგიის სიჭარბე - ΔG^* ძირითადად განისაზღვრება ენთალპიის სიჭარბით - ΔH^* . მისი სიდიდე შეიძლება განისაზღვროს პრეციზიულ კალორიმეტრში გააქტივირებული და გაუაქტივირებული ნივთიერების გახსნის სითბოს დადგენით. მექანიკურად გააქტივირებული დისპერსული ლითონების ოქსიდებისათვის $\Delta H = 4 \div 12$ კჯ/მოლი, ZnO -თვის იგი უფრო მაღალია ~ 42 კჯ/მოლი.

დისლოკაციისა და წერტილოვანი დეფექტების მაღალი კონცენტრაციის დროს ენტროპიის ჭარბი მნიშვნელობის უგულველყოფა არ შეიძლება. ამ

შემთხვევაში, ჯიბის ენერგიის სიჭარბეს საზღვრავენ ქიმიური რეაქციების წონასწორული კონსტანტების (ექსპერიმენტული) მნიშვნელობის მიხედვით, ფორმულით:

$$\Delta G^* = -RT \ln(K^*/K_F) \quad (4.64)$$

სადაც K^* და K_F რეაქციის წონასწორობის კონსტანტებია შესაბამისად აქტივირებული და არა აქტივირებული ნივთიერებებისათვის.



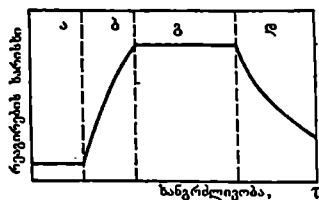
ნახ. 4.9 კუთრი ზედაპირის (S) და ნაწილაკის ზომის (r) დამოკიდებულება დაწვრილმანების ზანგრძლივობისაგან.

დაწვრილმანების კინეტიკის შესწავლამ გამოავლინა ნივთიერებების ზომებისა და კუთრი ზედაპირის შეცვლის სამი ეტაპი (ნახ. 4.9): დასაწყისში ნაწილაკების ზომები მცირდება, ხოლო კუთრი ზედაპირი იზრდება. განსაზღვრული დისპერსულობის მიღწევის შემდეგ იწყება ნაწილაკების გაზრდა – გამსხვილება ხდება **ვან-დერ-ვალსის** ძალების ზემოქმედებით ნაწილაკების

შეწებების გამო. გარკვეული დროის შემდეგ მყარდება “დაფქვის წონასწორობის” მდგომარეობა, რის შემდეგ ნაწილაკების ზომები და კუთრი ზედაპირი აღარ იცვლება. მიუხედავად ამისა საერთო ΔG^* იზრდება რადგან კრისტალური მესრის წარმოქმნა გრძელდება ნივთიერების სრულ ამორფულ მდგომარეობაში გადასვლამდე.

წარმოქმნის პროცესის შედეგად მყარი ტანის სტრუქტურულ ცვლილებებზე მსჯელობენ ფიზიკურ-ქიმიური კვლევის მეთოდების გამოყენებით: რენტგენული, ინფრა წითელი-სპექტრული, თერმოგრაფიული და სხ.

მექანიკურად აქტივირებულ მყარ ნივთიერებებს შორის რეაქციის ჩატარება წარმოებს ორი გზით: 1. ხორციელდება მექანიკური აქტივირება ნივთიერების დაწვრილმანებით და შემდგომი დამუშავება ხსნარით ან აირით; 2. მექანიკური აქტივირება შერწყმულია ქიმიურ ზემოქმედებასთან. მეორე შემთხვევაში წარმოიქმნება ენერგეტიკულად უფრო ადგენილი მდგომარეობა. ასეთი გამოტუტვისას გამოირიცხულია მინარევების გავლენა და პროდუქტის მყარი გარსის



ნახ. 4.10 მექანო-ქიმიური რეაქციის მიმდინარეობის სქემა

წარმოქმნა, ვინაიდან სარეაქციო ზედაპირის მუდმივი განახლება ხდება, პროცესი არ მუხრუჭდება. მექანიკური აქტივობებისა და ქიმიური ზემოქმედების შერწყმა საშუალებას იძლევა ჩატარდეს რეაქცია, რომელიც ჩვეულებრივ პირობებში თერმოდინამიკურად ნაკლებად შესაძლებელია. მაგალითად წყალი (პრაქტიკულად) არ ურთიერთქმედებს სპილენძთან წყალბადის გამოყოფით ($\Delta G^0 \approx 113$ კჯ/მოლზე), მაგრამ ხანგრძლივი (5–6 დღე-ღამე) ერთდროული დაფქვისას 2% სპილენძისა შედის წყალთან რეაქციაში წყალბადის გამოძევებით. ეს აიხსნება იმით, რომ ხდება სისტემაზე მექანიკური ენერგიის დამატება, რომელიც ასუსტებს ქიმიურ ბმებს. მექანიკური და ქიმიური რეაქციის ერთობლივი ზემოქმედების უპირატესობას ადასტურებს ნახ. 4.10–ზე ნაჩვენები გრაფიკი. მექანიკური ზემოქმედების გარეშე რეაქცია არ მიდის ან მიდის დაბალი ამოლების ხარისხით (ა–მონაკვეთი). მექანიკური ზემოქმედების შემდეგ რეაგირების ხარისხი მატულობს (ბ–მონაკვეთი), შემდგომ მყარდება სტაციონარული მდგომარეობა, რომელსაც უწოდებენ **“მექანოქიმიურ წონასწორობას”** (გ–მონაკვეთი), მექანიკური ზემოქმედების მოხსნის შემდეგ ურთიერთქმედების ხარისხი სწრაფად ეცემა (დ–მონაკვეთი).

გამოსატუტი მასალების გასააქტივებლად გამოიყენება სხვადასხვა თანამედროვე აპარატები: მაღალი სიხშირის იმპულსები უდიდესი დარტყმის ძალით, ცენტრიდანული პლანეტარული წისქვილები, დეზინტეგრატორები, პნევმო-წისქვილები და სხვა.

4.10.2. გამოტუტვა ულტრაბგერებით

გამოტუტვის პროცესის ინტენსიფიკაციას ხელს უწყობს აგრეთვე ულტრაბგერული ველი (20 კჰერცზე მეტი). ხსნარში ბგერის ტალღის გავრცელებისას წარმოიქმნება ცვალებადი წნევები, ხოლო არაერთგვაროვან ადგილებში (შეწონილი მყარი ნაწილაკების ზედაპირთან) ხსნარი იხლიჩება კავიტაციური სივრცის (კავერნის) წარმოქმნით. რომელიც შემდგომ სწრაფად

იკუმშება. აირის წნევა მიკროსივრცეში აღწევს რამოდენიმე ათას ატმოსფერომდე, შემდგომ კი სწრაფად ფართოვდება და წარმოიქმნება დარტყმის ტალღა. ზდება ე.წ. წერტილოვანი აფეთქება, რომელიც ხსნის ზედაპირულ ფენას, აწვრილმანებს და ანგრევს კრისტალს დეფექტების წარმოქმნით. გარდა ამისა ადგილი აქვს გრიგალისებურ ნაკადებს, რომლებიც ხსნიან გარედოვან ფენას წინააღმდეგობას. ულტრაბერული ტალღებისა და ქიმიური ზემოქმედების შერწყმა მკვეთრად ზრდის “მყარი-სითხის” პეტეროგენული პროცესის სიჩქარეს, ხოლო სითხეში სტატიკური წნევის გაზრდა მნიშვნელოვნად ზრდის მასალის კავიტაციურ ეროზიას. [21].

4.10.3. თერმული გააქტივება

გააქტივება თერმული ზემოქმედებით (გახურებით, წრთობით, გამოწვით) დაფუძნებულია თერმული დაძაბულობის წარმოქმნით, რომელიც იწვევს კრისტალის ნგრევას და დეფექტების დაგროვებას. თერმული გააქტივების მაგალითს წარმოადგენს მინერალ სპოდუმენის ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$) თერმული დამუშავება 1100°C -ზე. გახურებისას გოგირდმჟავაში პრაქტიკულად უხსნადი α -მოდოფიკაცია გადადის β სპოდუმენში. ამ დროს მინერალის მოცულობა $\approx 24\%$ -ით იზრდება დეკრიპტაციის (დაბზარვისა და ფხვნილად დაშლის) გამო [21].

4.11. გამოტუტვის პროცესის ინტენსიფიკაციის გზები.

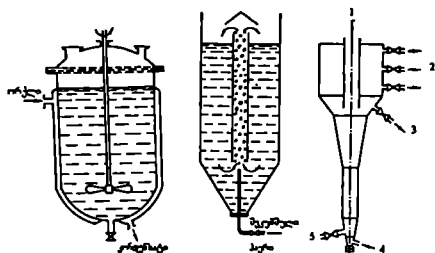
გამოტუტვის პროცესი, რომელიც მიმდინარეობს მაღლიმიტირებელი გარედოვანო-ფუზიური სტადიით (იხ. § 4.3) ექვემდებარება კანონზომიერებას $j = (D/\delta_\phi) C_0$. ხსნარის ფარდობითი სიჩქარის გაზრდა ზედაპირის მიმართ ამცირებს ეფექტური დიფუზიური ფენის სისქეს, რაც ზრდის გამოტუტვის სიჩქარეს.

გარედოვანო-ფუზიური არეში მიმდინარე პროცესის ინტენსიფიკაციის ყველაზე გავრცელებული მეთოდია ინტენსიური მორევა, მექანიკურ (აგიტატორები) ან პნევმატურ (პაჩუკები) აპარატებში (ნახ. 4.11. ა,ბ.) აღსანიშნავია, რომ პულპის მორევის ინტენსივობა მხოლოდ გარკვეულ ზღვრამდე ზრდის გამოტუტვის სიჩქარეს. ამის მიზეზია ის, რომ ამ ტიპის აპარატებში პულპის ინტენსიური მორევით წარმოქმნილი ტურბულენტური ნაკადი წარიტაცებს მყარ ნაწილაკებს და მათ მიმართ სითხის მოძრაობის სიჩქარე აღარ იზრდება, ამიტომ დიფუზიის ფენის სისქე აღარ მცირდება. უფრო მნიშვნელოვანი ინტენსიფიკაცია მიიღწევა მდულარე ფენის აპარატებში, რომელიც წარმოადგენს სხვადასხვა კვეთის მქონე

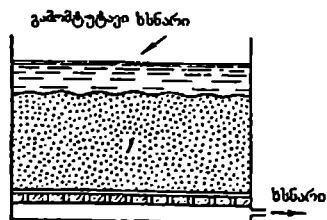
მილის სვეტს (ნახ. 4.11გ.) მასში ზორციელდება ინტენსიური მორევა და ნაწილაკების ხსნარის ნაკადით იდეალური გარსშემოდენა, რაც მკვეთრად ამცირებს გარედოფუზიურ წინაღობას. ასევე ინტენსიური გამოტუტვა ზორციელდება რეაქტორებში პულსაციური მორევით და როტაციულ-პულსაციურ აპარატებში [1].

მსხვილად დაწვრილმანებული მადნების გადასამუშავებლად გამოიყენება პერკოლაციური ანუ გაჟონვითი გამოტუტვა (ნახ. 4.12), რომელიც საკმაოდ ხანგრძლივი პროცესია. იგი შეიძლება ინტენსიფიცირებულ იქნას მექანიკური ვიბრატორის მოთავსებით ხსნარში, მადნის ფენის ზევით.

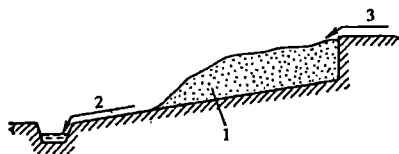
შიგადიფუზიით მიმდინარე გამოტუტვის დაჩქარება დამოკიდებულია მყარი პროდუქტის (ან ინერტული მასალის) ფენის სისქეზე და სტრუქტურაზე (სიმკვრივეზე). გამოტუტვის კუთრი სიჩქარე დროში მცირდება (გარსის სისქის ზრდის გამო) და უკუპროპორციულია პროცესის ხანგრძლივობისა კვადრატული ფესვიდან: $j = (D/\delta_{\text{ფ}})C_0 \approx K/\sqrt{\tau}$ (4.65)



ნახ. 4.11. გამოტუტვის პროცესში გამოყენებული რეაქტორების სქემები. ა - მექანიკური არევით; ბ - პნევმატური არევით; გ - მდულარე ფენის აპარატი. 1 - გამოსატუტტი მასალა; 2 - გამჭვირვალე ხსნარი; 3 - ლექი; 4 - გამომტუტავი ხსნარი; 5 - ქვიშები.



ნახ. 4.12 აპარატის სქემა პერკოლაციისათვის; 1 - გამოსატუტტი მასალა.



ნახ. 4.13 გროვებში გამოტუტვის სქემა; 1 - გამოსატუტტი მასალა; 2 - მიღებული ხსნარი; 3 - გამომტუტავი ხსნარი.

შიგადიფუზიით მიმდინარე პროცესის სიჩქარე არ არის დამოკიდებული მორევის სიჩქარეზე და ნაკლებადაა დამოკიდებული ტემპერატურაზე (აქტი-

ვაციის ენერგია შეადგენს 8 – 20 კჯ/მოლს). ხშირად შიგადიფუზიური წინააღმდეგობები მადნის “ძნელად ხსნადობის” მიზეზია.

შიგადიფუზიის წინააღმდეგობის სამი ტიპური შემთხვევა არსებობს:

ა) ღიფუზია მყარი ნივთიერების ფენაში, რომელიც წარმოიქმნება მინერალის ზედაპირზე გამომტუტავ ხსნართან ურთიერთქმედების შედეგად; ბ) ღიფუზია ხსნად ქანებში ან მინერალში, რომელშიც ჩაწინწყლულია გამოსატუტელითონის უფრო წვრილი მარცვლები; გ) ღიფუზია უხსნად ბუნებრივ ნაერთების ფენაში, რომელიც ფარავს გამოსატუტ მინერალს. ყველა შიგადიფუზიური წინააღმდეგობა მცირდება მხოლოდ ნედლეულის წმინდა ან ზეწმინდა დაწვრილმანებითა და აკუსტიკური დამუშავებით.

ქიმიური ურთიერთქმედების მაღლიმიტირებელი სტადიის შემთხვევაში გამოტუტვის სიჩქარე დიდად არის დამოკიდებული ტემპერატურაზე (აქტივაციის ენერგია 40–300 კჯ/მოლზე) და არ არის დამოკიდებული მორევის პარამეტრებზე. ამიტომ ინტენსიფიკაციას ახდენენ პროცესის ჩატარებით მაღალ ტემპერატურაზე. მაღალი ტემპერატურის მისაღწევად ავტოკლავურ გამოტუტვას მიმართავენ. გარდა მაღალი ტემპერატურისა და მინერალების აქტივაციისა, პროცესის ინტენსიფიკაცია შესაძლებელია კატალიზატორების ან გახსნის სხვა სტიმულატორების საშუალებით. მაგ. კირის დამატება მონოჰიდრატული ბოქსიტების გამოტუტვისას ტუტე ალუმინატური ხსნარებით მნიშვნელოვნად აჩქარებს პროცესს და ზრდის ალუმინის ამოღებას; მცირე რაოდენობით ფთორის მარილების დამატება აჩქარებს ოქსიდურ და სილიკატურ მინერალების მჟავურ გამოტუტვის პროცესს; დამჟანგველი რეაქციებით მიმდინარე გამოტუტვის პროცესები ხშირად ჩქარდება კატალიზატორების – რკინის, სპილენძის იონების გამოყენებით.

4.12. გამოსატუტე აპარატის ანგარიშის საფუძვლები.

გამოტუტვის პროცესი მიმდინარეობს სამი რეჟიმით: პერიოდული, ნახევრად უწყვეტი და უწყვეტი. პერიოდულ რეჟიმისას გამოსატუტე აგრეგატი მუშაობს მხოლოდ განსაზღვრული დროის განმავლობაში. მყარი ფაზა და სითხე ჩაიტვირთება ერთდროულად, გამოტუტვის დამთავრების შემდეგ იგი ჩერდება და გადმოიტვირთება. პულპა მიეწოდება ხსნარისა და მყარი ფაზის განსაცალკევებლად შემასქელებელს ან ფილტრებს. პერიოდული რეჟიმები უფრო მცირე მასშტაბის პროცესებში გამოიყენება.

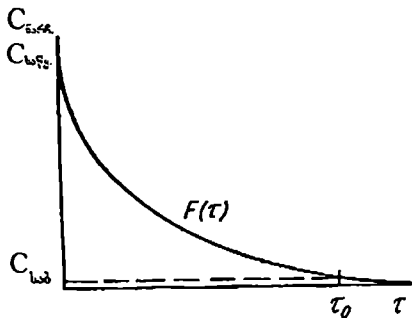
ნახევრად პერიოდული რეჟიმისას მასალის ჩატვირთვა – გადმოტვირთვა ხდება პერიოდულად, ხოლო სითხე მიეწოდება და გამოიღინება უწყვეტად (პერკოლაცია, გამოტუტვა გროვაში და მიწისქვეშა გამოტუტვა).

უწყვეტი რეჟიმის საწყისი ნივთიერებები გამოსატუტ აპარატში მიეწოდება უწყვეტად და ასევე უწყვეტად ხდება რეაქციის პროდუქტების გამოტვირთვა. უმეტესად აქ ვხვდებით პარალელურად ჩართულ აპარატების კასკადს, რომელშიც ხორციელდება წინდენითი და წინაღდენითი გამოტუტვა. წინაღდენითი გამოტუტვის სხნარი და მყარი ფაზა მოძრაობს საპირისპირო მიმართულებით, გაღარიბებული ნედლეული კონტაქტირებს ახალ გამოსატუტ სხნართან. კინეტიკის თვალსაზრისით ეს ყველაზე რაციონალური რეჟიმია, მაგრამ იგი დაკავშირებულია ყოველი აპარატის შემდეგ მყარი და თხევადი ფაზის ფილტრაციით განცალკევების აუცილებლობასთან.

ნებისმიერი აპარატის წარმადობის გაანგარიშებისას ითვალისწინებენ გამოტუტვის დროს τ_0 , რომელიც საჭიროა კომპონენტის ნარჩენი ოდენობის $C_{ნარჩ}$ მისაღწევად და რომელიც ისაზღვრება კინეტიკური მრუდით - $F(\tau)$ (ნახ. 4.14). თუ აპარატის სასარგებლო მოცულობა არის V , ჩატვირთვა - გადმოტვირთვისა და რეჟიმზე გასვლის ჯამური დრო - $\Delta\tau$ მაშინ აპარატის წარმადობა ან პულპის მიხედვით იქნება:

$$\omega = V/(\tau_0 + \Delta\tau) \quad (4.66)$$

ნახ. 4.14 მყარ ფაზაში ნარჩენი პროდუქტის რაოდენობის დამოკიდებულება გამოტუტვის ხანგრძლივობაზე.



უწყვეტ რეჟიმში მომუშავე აპარატის წარმადობის განსაზღვრისას ლებულობენ, რომ რეაქტორში ჩატვირთული პულპა მყისიერად

აირევა. რეაქტორში პულპის ყოფნის საშუალო დრო განისაზღვრება ფორმულით:

$$\tau_{საშ} = V/\omega, \quad (4.67)$$

მაგრამ ზოგიერთი ახლად ჩატვირთული ნაწილაკი შესაძლოა გადმოიტვირთოს, ხოლო ზოგი კი მეტ ხანს დარჩეს რეაქტორში. ამიტომ ნაწილაკების რეაქტორში ყოფნის დრო სხვადასხვაა $0 \leq \tau \leq \infty$. გამოსატუტი კომპონენტის მოცემული ნარჩენის მიხედვით უწყვეტი მოქმედების რეაქტორის მაქსიმალური წარმადობა იქნება:

$$\omega = VC_{ნარჩ} / \int_0^{\tau_0} F(\tau) d\tau \quad (4.68)$$

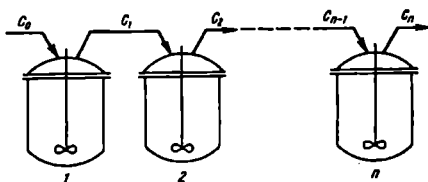
მაგ. მივიღოთ, რომ $F(\tau_0)$ წრფიულია: $F(\tau) = 1 - 2\tau$ (სრული გამოტუტვის დრო $\tau_0 = 0,5$ სთ) მაშინ $\int_0^{\tau_0} F(\tau) d\tau = 1 \cdot 0,5/2 = 0,25$ სთ.

მივიღოთ კომპონენტის ნარჩენი რაოდენობა 1%. ე.ი. $C_{ნარჩ} = 0,01$, მაშინ უწყვეტ რეჟიმში მომუშავე აპარატის წარმადობა იქნება:

$$\omega = 0,01V/0,25 = 0,04 \text{ V სთ}^{-1}$$

ზოლო პერიოდულ რეჟიმში იგივე რეაქტორს, მაშინაც კი როცა $\Delta\tau = \tau_0$, წარმადობა ექნება: $\omega = V/(\tau_0 + \Delta\tau) = V/(0,5 + 0,5) = 1,0V \text{ სთ}^{-1}$

ე.ი. მისი წარმადობა ბევრად მეტია ვიდრე უწყვეტ რეჟიმში მომუშავე რეაქტორის წინდენითი რეაქტორების კასკადისათვის (ნახ.4.15). უწყვეტ რეჟიმში შესაძლებელი ხდება მკვეთრად შემცირდეს იმ მყარი ნაწილაკების გამოყვანა, რომლებსაც მცირე დაყოვნების დრო აქვთ ე.ი. ნაწილაკების ყოფნის დრო მიმდევრობით ჩართულ რეაქტორის კასკადში ხანგრძლივდება და ამით იზრდება მისი წარმადობა.



4.15. წინდენითი (მიმდევრობითი) კასკადის სქემა

პერიოდულ რეჟიმში მომუშავე რეაქტორისა და უწყვეტ რეჟიმში მომუშავე კასკადის (ნახ. 14.15) ცალკეული რეაქტორის შედარებისას ვრწმუნდებით, რომ პერიოდულად მომუშავე რეაქტორის წარმადობა რამდენჯერმე მეტია. მაგრამ რეაქტორების კასკადში ჩართვის შემთხვევაში ნაწილაკების სარეაქციო ზონაში ყოფნის ხანგრძლივობა და მასასადამე გამოტუტვის წარმადობა იზრდება.

თუ გამოსატუტი ნივთიერების ჩატვირთვა რეაქტორში იწყება $\tau=0$ მომენტისათვის და მისი მოძრაობაში მყოფი ნაწილაკების კონცენტრაცია პირველი რეაქტორის შესავალში არის C_0 , მაშინ τ დროის შემდეგ i -ურ რეაქტორში მოძრაობაში მყოფი ნაწილაკების რიცხვი იქნება C_i . i -ური რეაქტორისათვის მატერიალური ბალანსი გამოისახება: $VdC_i = \omega(C_{i-1} - C_i)dt$ (4.69)

რადგან კასკადში მყოფი 1 რეაქტორის მოცულობა $v = v_L/n$, სადაც n რეაქტორების რიცხვია კასკადში, მისი ჩასმა (4.69) განტოლებაში გვაძლევს:

$$dC_i/d\tau + (n\omega/V_L)C_i = (n\omega/V_L)C_{i-1} \quad (4.70)$$

ამ პირველი რიგის დიფერენციალური განტოლების ამოხსნა გვაძლევს:

$$C_i = e^{-\frac{n\omega}{V_E} \tau} \left[\int_0^{\tau} \frac{n\omega}{V_E} C_{i-1} \cdot e^{-\frac{n\omega}{V_E} \tau'} d\tau' + B \right] \quad (4.71)$$

როდესაც $\tau=0$, $C_i=0$: და $e^{-\frac{n\omega}{V_E} \tau} \neq 0$, მაშინ თავისუფალი წევრი $B=0$. თუ ინტეგრალს თანამიმდევრობით გამოვითვლით 1-ლი, მე-2 და ა.შ. რეაქტორისათვის მივიღებთ გამოსახულებას C_n -ისათვის:

$$C_n = C_0 \left[1 - e^{-\frac{n\omega}{V_E} \tau} \sum_{i=0}^{n-1} \frac{1}{i!} \left(\frac{n\omega}{V_E} \tau \right)^i \right] \quad (4.72)$$

აქედან კი მიიღება კომპაქტური სახის გამოსახულება:

$$P'(\tau) = [1/(n-1)!] (\tau^{n-1}/\tau_{\omega}^n) e^{-\tau/\tau_{\omega}} \quad (4.73)$$

რომელიც გვაძლევს წარმოდგენას იმ ნაწილაკების წილზე, რომელთა რეაქტორში ყოფნის დრო - τ ნაკლებია სრული გამოტუტვის დროზე - τ_0 . ასეთი ნაწილაკების წილი ბევრად მეტია ვიდრე ერთი პერიოდული მოქმედების რეაქტორის გამოყენებისას. მაგრამ კასკადში რეაქტორების რიცხვის გაზრდის შემთხვევაში, რომელთა ჯამური მოცულობა იგივეა რაც ერთი პერიოდული რეაქტორის მოცულობა, ასეთი ნაწილაკების რიცხვი მკვეთრად მცირდება და გაცილებით ნაკლები ხდება, ვიდრე ერთეულ რეაქტორში. ეს კი იმაზე მიუთითებს, რომ კასკადში უწყვეტი პროცესის წარმადობა უფრო მაღალია.

1. გამოტუტვის პროცესი მოიცავს მხოლოდ ორ სტადიას – გარედიფუზი-
ასა და შეუქცევად ქიმიურ რეაქციას, რომელსაც რეაგენტის მიხედვით მე-2
რიგი გააჩნია. გარედიფუზიისა და რეაქციის მოჩვენებითი აქტივაციის ენერგიები
შესაბამისად ტოლია: 8,5 და 170 კჯ/მოლი, ხოლო მასათა გაცვლის კონსტან-
ტები 60°C-ზე – $1 \cdot 10^{-4}$ მ/წმ და $2 \cdot 10^{-7}$ მ⁴/(მოლი.წმ).

გამოთვალეთ და შეადგინეთ $\ln j = f(1/T)$ კოორდინატებში დამოკიდებულება
პროცესის კუთრი სიჩქარისა მოლი/(მ²წმ) ტემპერატურისაგან 20–100°C ფარ-
გლებში, რეაგენტის მუდმივ 1 მოლი/ლ კონცენტრაციის დროს. განსაზღვრეთ
მთელი პროცესის აქტივაციის ენერგია და მაღიმიტირებელი სტადიები 20, 60
და 100°C ტემპერატურაზე. ახსენით მიღებული შედეგები.

2. გამოტუტვის პროცესს საფუძვლად უდევს შეუქცევადი მე-2 რიგის
ქიმიური რეაქცია მყარი პროდუქტების წარმოუქმნელად. 40°C-ზე გარედი-
ფუზიისა და ქიმიური რეაქციის მასაგადაცემის კოეფიციენტები შესაბამისად
არის $1 \cdot 10^{-4}$ მ/წმ და $2 \cdot 10^{-6}$ მ⁴/(მოლი.წმ). გათვალეთ და ააგეთ ლოგარითმულ
კოორდინატებში გამოტუტვის კუთრი სიჩქარის j , მოლ/(მ²წმ) დამოკიდებულება
რეაგენტის კონცენტრაციისაგან $1 \cdot 10^{-3} \div 10$ მოლი/ლ ინტერვალში. განსაზღვ-
რეთ მთლიანი პროცესის მოჩვენებითი რიგი რეაგენტის მიმართ $1 \cdot 10^{-3}$, 0,1 და
10 მოლი/ლ კონცენტრაციის დროს. ახსენით მოჩვენებითი რიგის შეცვლა.

3. გამოტუტვის რეაქცია შეუქცევადია. რეაგენტის მიმართ რიგი 0,5–ია და
არ წარმოიქმნება მყარი პროდუქტი. დიფუზიისა და რეაქციის მასაგადაცემის
კოეფიციენტები შესაბამისად ტოლია $1 \cdot 10^{-4}$ მ/წმ და $7 \cdot 10^{-4}$ მოლი^{0,5}/(მოლი^{0,5}·წმ).
გათვალეთ და ააგეთ $\lg j = f(\lg C)$ დამოკიდებულების გრაფიკი $1 \cdot 10^{-3} - 10$
მოლი/ლ კონცენტრაციის ფარგლებში. განსაზღვრეთ რეაგენტის მიმართ
მთლიანი პროცესის მოჩვენებითი რიგი $1 \cdot 10^{-3}$, 0,1 და 10 მოლი/ლ კონცენ-
ტრაციებისათვის. ახსენით მიღებული შედეგები.

4. მყარი პროდუქტი გამოტუტვის სიჩქარეზე გავლენას არ ახდენს; გამო-
ტუტვის რეაქცია შეუქცევადია და რეაგენტის მიმართ პირველი რიგისაა;
გარედიფუზიისა და რეაგენტის მასაგადაცემის კოეფიციენტები ერთნაირია და
ტოლია $1 \cdot 10^{-4}$ მ/წმ. იანგარიშეთ და ლოგარითმულ კოორდინატებში ააგეთ გა-
მოტუტვის კუთრი სიჩქარის დამოკიდებულება რეაგენტის კონცენტრაციისაგან
 $1 \cdot 10^{-3} - 10$ მოლი/ლ ინტერვალში.

განისაზღვროს პროცესის მოჩვენებითი რიგი რეაგენტის მიხედვით ინტერვალის შუაში და ბოლოებში. ახსენით დამოკიდებულების ხასიათი.

5. გამოტუტვა მიმდინარეობს მყარი პროდუქტების წარმოუქმნელად, რეაქცია შეუქცევადია. სარეველას ბრუნვის სიჩქარე ω' და რეაგენტების კონცენტრაციები ხსნარში C_1 და C_2 - ია. მიღებულია გამოტუტვის კუთრი სიჩქარეების შემდეგი მნიშვნელობები: j'_1 და j'_2 ; $(lg j'_2 - lg j'_1) / (lg C_2 - lg C_1) = 0,7$ (პროცესის მოჩვენებითი რიგი რეაგენტის მიმართ). როგორი გახდება პროცესის მოჩვენებითი რიგი რეაგენტის მიმართ იმავე კონცენტრაციის ინტერვალში, თუ სარეველას ბრუნვის სიჩქარე გაიზრდება ω ?

პასუხი: $(lg j'_2 - lg j'_1) / (lg C_2 - lg C_1) \leq 0,7$.

6. გამოტუტვის რეაქცია შეუქცევადია და არ წარმოიქმნება მყარი პროდუქტი. სარეველას ω' ბრუნვის სიჩქარისა და რეაგენტის C_1 და C_2 კონცენტრაციისას გამოტუტვის სიჩქარეა: j'_1 და j'_2 ; $(lg j'_2 - lg j'_1) / (lg C_2 - lg C_1) = 1,2$ (მოჩვენებითი რიგი რეაგენტის მიმართ). როგორ შეიცვლება მოჩვენებითი რიგი რეაგენტის მიმართ, კონცენტრაციის იმავე ინტერვალში, თუ სარეველას ბრუნვის რიცხვი გაიზრდება?

პასუხი: გაიზრდება ან დარჩება იგივე.

7. T_1 ტემპერატურაზე და რეაგენტის C_1 და C_2 კონცენტრაციისას გამოტუტვის კუთრი სიჩქარე (შეუქცევად და მყარი პროდუქტის წარმოუქმნელად მიმდინარე პროცესში) ტოლია j_1 და j_2 ; პროცესის მოჩვენებითი რიგი რეაგენტის მიმართ $(lg j_2 - lg j_1) / (lg C_2 - lg C_1) = 0,8$. როგორი იქნება პროცესის მოჩვენებითი რიგი რეაგენტის მიმართ კონცენტრაციის იმავე ფარგლებში $T_2 > T_1$ ტემპერატურაზე?

პასუხი: მეტი ან უდრის 0,8.

8. გამოტუტვა მიმდინარეობს მყარი პროდუქტის წარმოქმნის გარეშე შეუქცევადი რეაქციით. დადგენილია, რომ T_1 - ტემპერატურაზე პროცესის მოჩვენებითი რიგი რეაგენტის მიმართ $C_1 - C_2$ - ის კონცენტრაციის ინტერვალში უდრის 1,3. როგორი იქნება პროცესის მოჩვენებითი რიგი რეაგენტის მიმართ იმავე კონცენტრაციის ინტერვალში, $T_2 < T_1$ ტემპერატურის პირობებში?

პასუხი: მეტი ან 1,3 ტოლი.

9. გამოტუტვის საწყისი სიჩქარის ტემპერატურისაგან დამოკიდებულების შესწავლით (პროცესი მიმდინარეობს კინეტიკურ რეჟიმში) მიღებულია შემდეგი შედეგები:

t^0, C	20	40	60	80	100
j , მოლი/(მ ² ·წმ)	$7,65 \cdot 10^{-6}$	$9,56 \cdot 10^{-5}$	$1,13 \cdot 10^{-3}$	$7,46 \cdot 10^{-3}$	$5,05 \cdot 10^{-2}$

პროცესის სიჩქარის განტოლებიდან $j = K_E \exp[-E/(RT)]$ გამომდინარე (რომელშიც $K_E = K_0 S_0 C_0^n$) განისაზღვროს: K_E – ჯამური კონსტანტა და E – აქტივაციის მოჩვენებითი ენერგია.

პასუხი: უმცირესი კვადრატის განსაზღვრისას $\ln j = f(1/T)$ -ს წრფის პარამეტრების K_E და E -ს შესაბამისად უდრის $5,082 \cdot 10^{12}$ მოლი/(მ²·წმ) და 100,026 კჯ/მოლი; ხოლო კვადრატების ჯამის მინიმიზაციისას სიჩქარის გამოთვლილი მნიშვნელობის ფარდობითი გადახრა ექსპერიმენტულიდან ე.ი.

$$\sum_{i=1}^5 (j_{i, \text{გამ}} / j_{i, \text{ექსპ}} - 1)^2, \quad K_E = 5,010 \cdot 10^{12} \text{ მოლი/(მ}^2 \cdot \text{წმ)}, \quad E = 100,000 \text{ კჯ/მოლი}$$

10. უწყვეტი მოქმედების რეაქტორში 2,5 კგ ნიშნული ნაწილაკების ჩატვირთვის შემდეგ პულპის გამოტვირთვისას მათი კონცენტრაცია ღროთა განმავლობაში იცვლებოდა შემდეგნაირად:

τ , სთ	0,2	0,5	1	5	10	15	20
C^* , მგ/ლ.....	13,05	25,7	40,9	72,2	51,1	28,8	14,71

რეაქტორის მოცულობა 25 მ³, წარმადობა პულპის მიხედვით 2,5 მ³/სთ. განსაზღვრეთ, მიმდევრობით ჩართულ უწყვეტი მოქმედებისა და იდეალური მორევის მქონე რა რაოდენობის აპარატების ექვივალენტურია ეს რეაქტორი. გამოთვლებისათვის გამოყენებული უნდა იქნეს (4.139) [1] გარდაქმნილი გამოსახულება:

$$\lg P'_p(\tau) + \frac{w}{V} = \ln \left[\frac{1}{(n-1)!} \left(\frac{n_1 w}{V} \right)^{n_1} \right] + (n_1 - 1) \left(\ln \tau - \frac{w}{V} \tau \right) \quad \text{რომელიც წარმოადგენს}$$

წრფის განტოლებას $[\ln P'_p(\tau) + \tau w/V] = f(\ln \tau - \tau w/V)$, მისი კუთხური კოეფიციენტია $(n_1 - 1)$.

პასუხი: $n_1 = 1,8$.

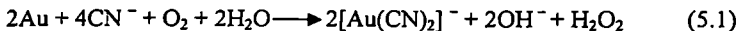
თავი 5. ლითონების, ოქსიდების და სულფიდების

გამოტუტვა

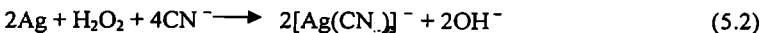
5.1 ლითონების გამოტუტვა

5.1.1. ოქროსა და ვერცხლის გახსნა ციანიდურ ხსნარებში დამჟანგველად ჟანგბადის გამოყენებით

ოქროს ჰიდრომეტალურგიაში ციანიდური პროცესი ფართოდ გამოიყენება. ის ეფუძნება ოქროს დაჟანგვას ჟანგბადით. ოქროს გახსნა უპირატესად მიმდინარეობს რეაქციით:



ანალოგიური რეაქციით იხსნებიან ვერცხლი და სპილენძი. წარმოქმნილი წყალბადის ზეჟანგი მყისიერად შედის რეაქციაში:

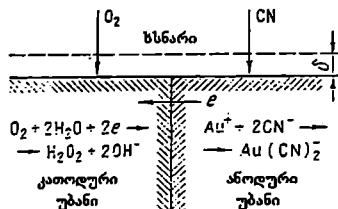
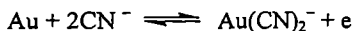


(5.1.) რეაქციაში ციანიდისა და ჟანგბადის თანაფარდობა სტექიომეტრიულია, რაც წარმოადგენს იმის დადასტურებას, რომ რეაქცია მიდის H_2O_2 -ის წარმოქმნით. პროცესი ტარდება სუსტ ტუტე გარემოში ($\text{pH} = 11-12$), რათა არ მოხდეს ციანიდის ჰიდროლიზი აქროლადი ციანმჟავას წარმოქმნით: $\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{OH}^-$ $K_{250}=1,54 \cdot 10^{-5}$

4.5 პარაგრაფში ჩამოყალიბებული წარმოდგენების შესაბამისად, პეტეროგენული რეაქციები, რომლებიც ლიმიტირებული არიან გარედოქსიური და მიმდინარეობენ ორი რეაგენტის მონაწილეობით, როგორცაა წარმოადგენს განხილული სისტემა, ჟანგბადის ყველა წნევას შეესაბამება ციანიდის კრიტიკული კონცენტრაცია. კრიტიკულზე დაბალი კონცენტრაციებისას ოქროს გახსნა ზაზობრივ დამოკიდებულებაშია ციანიდის კონცენტრაციასთან, ხოლო უფრო მაღალი კონცენტრაციებისას არ არის დამოკიდებული მის ცვლილებაზე. ეს გამოწვეულია იმით, რომ პირველ შემთხვევაში რეაქციის სიჩქარე განისაზღვრება CN^- - იონების მიტანით, მეორე შემთხვევაში კი ჟანგბადის მიტანით ლითონის ზედაპირთან.

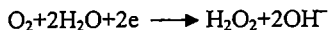
ოქროსა და ვერცხლის გახსნის კინეტიკური კანონზომიერებები ციანიდურ ხსნარებში ადვილად აიხსნება გახსნის ელექტროქიმიური მექანიზმის გამოყენებით. ეს მექანიზმი გულისხმობს ლითონის ზედაპირზე ლოკალური ელექტროქიმიური უჯრედების (ანოდური და კათოდური უბნები) არსებობას. მათი წარმოქმნა განპირობებულია ზედაპირის სხვადასხვა წერტილში სხვა

ატომების მინარევების და ლეფექტების არსებობით და ამით გამოწვეული ელექტრონების ენერგეტიკული დონეების განსხვავებით. ზედაპირის ანოდურ უბნებში წარმოიქმნება კომპლექსური იონი - $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ და თავისუფალდება ელექტრონი (იხ. სქემა, ნახ. 5.1):

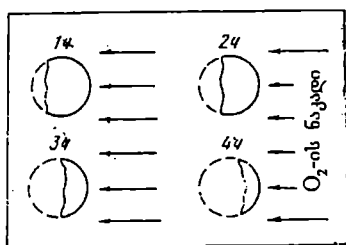


ნახ. 5.1 ელექტროქიმიური მექანიზმით ოქროს ციანურ ხსნარში გახსნის სქემა

კათოდურ უბნებში, სადაც გადაედინება თავისუფალი ელექტრონები, ხდება ჟანგბადის აღდგენა წყალბადის ზეჟანგის წარმოქმნით:



ოქროს გახსნის ელექტროქიმიური მექანიზმი მახვილგონიერი ცდით დადასტურა პ.ე ტომპსონმა 1947 წელს. ოქროს ~ 120 მკმ დიამეტრის ბურთულები ჩატვირთული იყო ჟელატინით შესქელებულ კალიუმის ციანიდის ხსნარში. ჟანგბადის შეყვანა ხსნარში ხორციელდებოდა ერთი მიმართულებით (იხ. სქემა, ნახ. 5.2). ბურთულების იმ მხარეზე, რომელიც მარაგდებოდა ჟანგბადით არ განიცადა არავითარი ცვლილება, ხოლო ის მხარე, რომელთანაც ჟანგბადი არ მიიყვანებოდა - გაიხსნა.



ნახ. 5.2. ტომპსონის ცდების სქემა

თუ CN^- იონების კონცენტრაცია ხსნარში ნაკლებია O_2 - ის კონცენტრაციაზე, მაშინ ლითონის ზედაპირზე მათი კონცენტრაცია თითქმის

ნულამდე დავარდება (დიფუზიით მისული CN^- იონები მყისიერად შედიან რეაქციაში). ამიტომ გახსნის სიჩქარე განსაზღვრული იქნება CN^- იონების

დიფუზიით:
$$j_{Au} = 1/2 j_{CN} \cdot S_{\text{ფ}} = 1/2 \frac{D_{CN^-}}{\delta_{CN^-}} \cdot C_{CN^-} \cdot S_{\text{ფ}} \quad (5.3)$$

სადაც j_{Au} არის ოქროს მოლეკულის რიცხვი, რომელიც გადადის ხსნარში ზედაპირის ერთეულიდან დროის ერთეულში; j_{CN-CN^-} – იონების მოლეკულის რიცხვი, რომელიც მიიყვანება ზედაპირის ერთეულზე ერთეულ დროში; D_{CN^-} , δ_{CN^-} და C_{CN^-} – შესაბამისად არიან CN^- იონების დიფუზიის კოეფიციენტი, დიფუზიური ფენის ეფექტური სისქე და ხსნარში CN^- იონების კონცენტრაცია; $S_{\text{ფ}}$ – ანოდური უბნის მიერ დაკავებული ზედაპირის წილი.

ზედაპირზე ჟანგბადის კონცენტრაცია შეიძლება განისაზღვროს შემდეგი ფორმულით:

$$C_{O_2(\text{ზედა})} = \frac{\delta_{O_2}}{4D_{O_2}S_{\text{კათ}}} \left(\frac{4D_{O_2} \cdot S_{\text{კათ}}}{\delta_{O_2}} \cdot C_{O_2} - \frac{D_{CN^-} - S_{\text{ფ}}}{\delta_{CN^-}} \cdot C_{CN^-} \right) \quad (5.4)$$

როდესაც ხსნარში CN^- – იონებისა და O_2 – ის კონცენტრაციების თანაფარდობა შეესაბამება პირობას:

$$(4D_{O_2} \cdot S_{\text{კათ}} / \delta_{O_2}) C_{O_2} = (D_{CN^-} \cdot S_{\text{ფ}} / \delta_{CN^-}) C_{CN^-} \quad (5.5)$$

მაშინ მათი კონცენტრაციები მორეაგირე ზედაპირზე ნულის ტოლია. თუ ხსნარში მხოლოდ ერთი რეაგენტის კონცენტრაციას შევცვლით, ეს არ გამოიწვევს ოქროს გახსნის სიჩქარის გაზრდას. ამისათვის, (5.5) თანაფარდობის თანახმად, ორივე რეაგენტის კონცენტრაციის ერთდროული გაზრდაა საჭირო.

ხსნარში მორევისა და კონვექციური ნაკადის სრული არ არსებობის დროს შეიძლება ჩავთვალოთ, რომ $\delta_{O_2} = \delta_{CN^-}$ და თანაფარდობა 5.5 შეიძლება შეიცვალოს თანაფარდობით:

$$C_{CN^-} / C_{O_2} = 4(D_{O_2} / D_{CN^-}) (S_{\text{კათ}} / S_{\text{ფ}}) \quad (5.6)$$

O_2 – სა და CN^- იონების დიფუზიის კოეფიციენტები ცნობილია:

$$D_{O_2} = 2,76 \cdot 10^{-5} \text{ სმ}^2/\text{წმ} \text{ და } D_{CN^-} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ სმ}^2/\text{წმ}. \text{ მაშინ } S_{\text{ფ}} \cong S_{\text{კათ}}.$$

შემთხვევისათვის (5.6) თანაფარდობიდან: $D_{CN^-} / D_{O_2} \cong 6,03$. კონვექციური დიფუზიის შემთხვევაში $D_i / \delta_i = D_i^{2/3}$ ამიტომ:

$$C_{CN^-}/C_{O_2} = 4(D_{O_2}/D_{CN^-})^{2/3}(S_{კო}/S_{\Delta}) \quad (5.7)$$

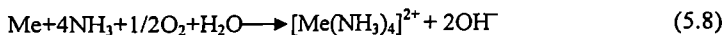
და $S_{კო} \equiv S_{\Delta}$ შემთხვევაში $C_{CN^-}/C_{O_2} = 5,27$. ექსპერიმენტულად

განსაზღვრული CN^- და O_2 – თანაფარდობები თავსდება ინტერვალში $4,7 \div 7,4$ და მოიცავს თეორიულად გაანგარიშებულ მნიშვნელობებს. თუ გაითვალისწინებთ, რომ O_2 -ის ხსნადობა წყალში 20^0 ტემპერატურაზე შეადგენს $0,27 \cdot 10^{-3}$ მოლ/ლ, მისი შესაბამისი CN^- -იონების კონცენტრაცია ხსნარში ტოლი უნდა იყოს $1,62 \cdot 10^{-3}$ მოლ/ლ და მასზე მაღალი კონცენტრაცია არ გამოიწვევს ლითონის გახსნის სიჩქარის გაზრდას.

5.1.2. სპილენძის და ნიკელის გახსნა ამიაკურ ხსნარებში

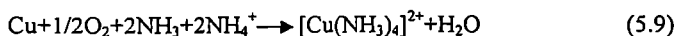
ნიკელისა და სპილენძის ამოღება მადნიდან შესაძლებელია ამიაკის წყალხსნარით. სპილენძის ზოგიერთი მადანი შეიცავს სპილენძს თვითნაბადი სახით. სხვა შემთხვევაში მადნების წინასწარი აღდგენით სპილენძი და ნიკელი გადაჰყავთ ლითონურ მდგომარეობაში და შემდეგ გამოტუტავენ.

სპილენძისა და ნიკელის გამოტუტვა ზორციელდება რეაქციით:

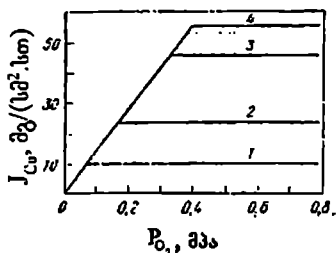


სადაც Me აღნიშნავს Cu ან Ni.

დადგენილია, რომ ამიაკის წყალხსნარში ამონიუმის კარბონატის თანაობისას Cu და Ni-ის გახსნის სიჩქარე იზრდება. ეს აიხსნება ხსნარის ბუფერული თვისებებით, რომელიც ზღუდავს OH^- – იონების კონცენტრაციის ზრდას, რადგან წონასწორობას: $NH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons NH_3 + H_2O$ გადაადგილებს მარჯვნივ. ამიტომ გამოტუტვის ჯამური რეაქცია დაიყვანება შემდეგ სახემდე:



სპილენძის გახსნის სიჩქარის დამოკიდებულება NH_3 და O_2 – ის კონცენტრაციისაგან ანალოგიურია ოქროს გახსნის სიჩქარის დამოკიდებულებისა ციანიდის ხსნარში ჟანგბადის არსებობისას. ეს დამოკიდებულება გრაფიკულად გამოსახულია ნახ. 5.3-ზე.

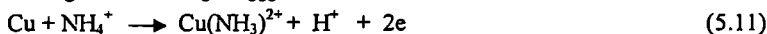


ნახ. 5.3. სპილენძის ამიაკის ხსნარში გახსნის სიჩქარის დამოკიდებულება ჟანგბადის წნევისაგან $P_{O_2} \cdot NH_3$ -ის შემცველობა (მოლი/ლ): 1-0.26; 2-0.52; 3-0.74; 4-1.0.

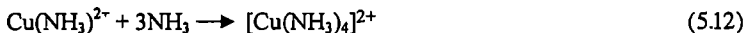
ანოდურ უბანზე სპილენძი განიცდის იონიზაციას და წარმოქმნის ამიაკატურ იონს



ამონიუმის იონის შემთხვევაში:



ამის შემდეგ ხდება 3 მოლეკულა NH_3 -ის მიერთება კოვალენტური ბმით და სპილენძის ამიაკატური იონის წარმოქმნა.



კათოდის უბანზე კი ხდება ჟანგბადის აღდგენა: $1/2 O_2 + H_2 O + 2e \longrightarrow 2OH^-$
სპილენძის გახსნის სიჩქარე გამოისახება განტოლებით:

$$j_{Cu} = \frac{1}{4} \frac{D_{NH_3}}{\delta_{NH_3}} (C_{NH_3} - C_{NH_3}(\text{ზღა})) S_{\text{ან}} = 2 \frac{D_{O_2}}{\delta_{O_2}} C_{O_2} \cdot S_{\text{კათ}} \quad (5.13)$$

კეთილშობილი ლითონების ანალოგიურად კრიტიკულ წერტილებს (ნახ.53) შეესაბამება პირობა:

$$[D_{NH_3} \cdot S_{\text{ან}}] / (4 \delta_{NH_3}) C_{NH_3} = (2 D_{O_2} \cdot S_{\text{კათ}} / \delta_{O_2}) C_{O_2} \quad (5.14)$$

როცა $\delta_{NH_3} = \delta_{O_2}$ და $S_{\text{ან}} \equiv S_{\text{კათ}}$ კრიტიკულ წერტილებში გვექნება თანაფარდობა: $C_{NH_3} / C_{O_2} = 8 D_{O_2} / D_{NH_3}$.

5.2. ოქსიდების გამოტუტვა

5.2.1 ალუმინის ოქსიდური მადნების გამოტუტვა

ოქსიდების გახსნაზე საერთო წარმოდგენის შექმნა შესაძლებელია 5.1. ცხრილის მონაცემების მიხედვით [2]. გახსნის მექანიზმისა და კინეტიკის

თვალსაზრისით შედარებით უკეთ არის დამუშავებული ალუმინის ოქსიდის მიღება.

ბოქსიტური მადნების გამოტუტვა თიხნარის – Al_2O_3 მიღებით ეფუძნება მადნების გამოტუტვას NaOH -ის ხსნარით ავტოკლავში. მიღებული ალუმინატები ხსნარებიდან ჰიდროლიზით გამოიყოფა $\text{Al}(\text{OH})_3$ -ის სახით და დედახსნარი ბრუნდება ციკლში.

გამოტუტვის სიძნელის მიხედვით ალუმინის ჰიდროქსიდების ფორმები შემდეგნაირად განლაგდებიან:



ჰიდრარგილიტი ბემიტი ღიასპორი

გახსნა მიმდინარეობს ალუმინატის წარმოქმნით.



ჰიდრარგილიტი გამოიტუტება 200–250 გ/ლ. NaOH -ის ხსნარით ატმოსფერულ წნევაზე და 100–105⁰ ტემპერატურაზე. ბემიტისა და ღიასპორის გახსნის სიჩქარეების განსხვავება მათი ერთნაირი შედგენილობისას მიუთითებს მინერალის გახსნის პროცესზე კრისტალური სტრუქტურის მნიშვნელოვან გავლენაზე

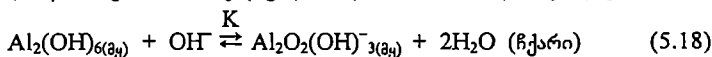
გლასტონბერის მიხედვით [15] ჰიდრარგილიტის გახსნის სიჩქარე ნატრიუმის ტუტეში გამოისახება ემპირიული ფორმულით:

$$dG_{\text{Al}} / d\tau = 4,6 \cdot 10^5 \cdot S \cdot C_{\text{NaOH}}^{1,78} \cdot e^{\frac{E}{RT}} \text{ მოლი/წმ} \quad (5.17)$$

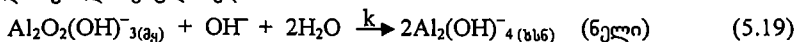
სადაც S – არის მინერალის ზედაპირის ფართი, მ^2 ; E – აქტივაციის ენერგია,

≈ 99,8 კჯ/მოლი ვოდეორის მიხედვით [19] ჰიდრარგილიტის გახსნა OH იონების დაბალი კონცენტრაციის შემთხვევაში, მეორე რიგის რეაქციით ხორციელდება. ეს გულისხმობს რეაქციის სტადიურობას:

1. პირველ სტადიაზე მინერალის ზედაპირზე ხდება OH^- იონების სორბცია $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{OH})_3$ წარმოქმნით, რომელიც წონასწორობაშია ჰიდრარგილიტთან:



2. მეორე სტადიაზე – OH იონების ურთიერთქმედება ნაწილობრივ ჰიდროქსილირებულ ზედაპირთან:



ამ წარმოდგენებიდან გამომდინარე რეაქციის სიჩქარისათვის შემოთავაზებულია ფორმულა:

$$dG/d\tau = k_0 \cdot k \cdot K[OH^-]^2 / (1 + K[OH^-]) \quad (5.20)$$

სადაც k_0 აქტიური უბნების რიცხვია ერთეულ ზედაპირზე; k – (5.19) რეაქციის სიჩქარის კონსტანტა; K – (5.18) რეაქციის წონასწორობის მუდმივა, $K = \Theta / \{(1-\Theta)[OH^-]\}$,

სადაც Θ და $(1-\Theta)$ ზედაპირთა წილია, რომლებიც დაკავებულია შესაბამისად $Al_2O_2(OH)_3$ და $Al_2(OH)_6$ –ით. $(OH)^-$ – იონების დაბალი კონცენტრაციების დროს – $K[OH^-] \ll 1$ და 5.20 განტოლება OH^- – იონების მიმართ მეორე რიგის განტოლებად გარდაიქმნება; OH^- იონების უფრო მაღალი კონცენტრაციების დროს კი 5.20 უფრო ნაკლები რიგის განტოლებას წარმოადგენს, რაც იძლევა გასტონბერის მიერ მიღებული 1,78 რიგის (იხ. 5.15 განტოლება) ახსნას.

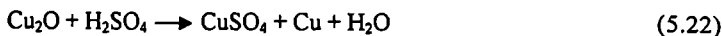
ბოქსიტური მადნის ავტოკლავური გამოტუტვის სიჩქარისათვის ზოგიერთი ავტორი იყენებს განტოლებას:

$$dC/d\tau = KS(C_g - C) \quad (5.21)$$

სადაც K არის რეაქციის სიჩქარის კონსტანტა (დიფუზიური შეზღუდუბისას $K = D/\delta$); S – მორეაგირე ზედაპირის ფართი; C – ალუმინის კონცენტრაცია ხსნარში τ მომენტისათვის; C_g – ნაჯერობის კონცენტრაცია (იგივე წონასწოვრული კონცენტრაცია). ხშირ შემთხვევაში (5.21) განტოლება კარგად აღწერს გახსნის კინეტიკას.

5.2.2. სპილენძის ოქსიდური მადნების გამოტუტვა

სპილენძის მარტივი და რთული ოქსიდების შემცველი მადნების გამოსატუტად მეტწილად გამოიყენება გოგირდმჟავა. ზოგ შემთხვევაში მიმართავენ ამიაკით გამოტუტვას. ადვილად ხდება სპილენძის გოგირდმჟავით გამოტუტვა მისი ორვალენტიანი ოქსიდების შემთხვევაში (იხ. ცხრ. 5.1[2]). გაცილებით ნელა მიმდინარეობს კუპრიტის – Cu_2O –ს გამოტუტვა. უკანასკნელი ზორციელდება რეაქციით:



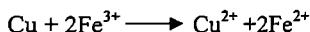
მხოლოდ ნახევარი სპილენძის გადასვლა ხსნარში დაკავშირებულია Cu^+ –იონის არამდგრადობასთან. თუ ის შებეული არ არის მდგრად კომპლექსში. სხვა შემთხვევაში ხდება მისი დისპროპორციონირება: $2 Cu^+ \longrightarrow Cu^0 + Cu^{2+}$

კუპრიტის ხსნარის კინეტიკისათვის ვოდსვორსი და ვადია იძლევა განტოლებას:

$$j = \frac{1,59 \cdot 10^6 \cdot [H_2SO_4]}{1 + 1,59 \cdot 10^6 [H_2SO_4]} (0,29 + 0,523[H^+]) \quad (5.23)$$

რომელიც მიღებულია ჯამური რეაქციის სამი სტადიით მიმდინარეობიდან [1]. ეს განტოლება საკმაო სიზუსტით ემთხვევა ექსპერიმენტის შედეგებს.

კუპრიტის სრული გახსნისათვის ხსნარში შეჰყავთ ჟანგბადი ან სამვალენტიანი რკინის იონები, რის შედეგადაც ხდება ლითონური სპილენძის დაჟანგვა:



5.3 სულფიდების გამოტუტვა

სულფიდების გამოტუტვა ჩვეულებრივ ხორციელდება ჟანგბადის თანაობისას. ჟანგბადის გარეშე ისინი 300⁰ ტემპერატურამდე უხსნადები არიან. ჟანგბადის თანაობისას კი ლითონები გადადიან ხსნარში. ტემპერატურისა და ხსნარის pH-გან დამოკიდებულებით გამოტუტვის პროცესი მიმდინარეობს ელემენტური გოგირდის ან სულფატ-იონების წარმოქმნით.

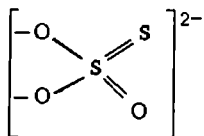
120⁰-დე (გოგირდის დნობის ტემპერატურა) მყავა გარემოში S²⁻ – იონი იჟანგება მხოლოდ ელემენტარულ გოგირდამდე. 120⁰-მაღალ ტემპერატურაზე კი უპირატესად SO₄²⁻ – იონამდე. ნეიტრალურ და ტუტე გარემოში S²⁻ იჟანგება SO₄²⁻ – იონამდე შემგვეი შუალედური საფეხურების გავლით: S₂O₂²⁻ (თიო-სულფიტ-იონი) → S₂O₃²⁻ (თიოსულფატ-იონი) → S₂O₄²⁻ (დითიონიტ-იონი) → → S₂O₅²⁻ (პიროსულფიტ-იონი) → S₂O₆²⁻ (დითიონატ-იონი) → S₂O₇²⁻ (პიროსულფატ-იონი) → SO₄²⁻ სულფატ-იონი.

სულფიდების გამოტუტვა ჟანგბადის თანაობისას ხორციელდება შემდეგი სტადიების გავლით: ჟანგბადის აბსორბცია და გახსნა თხევად ფაზაში; გახსნილი ჟანგბადის დიფუზია სარეაქციო ზედაპირამდე; ზედაპირზე ჟანგბადის ქიმიური ურთიერთქმედება სულფიდთან; რეაქციის პროდუქტების დიფუზია თხევადი ფაზის მოცულობაში.

განვიხილოთ ქიმიური ურთიერთქმედების სტადია (სხვა სტადიები განვიხილეთ იყო მე-4 თავში). ქიმიური სტადია რთული პროცესია. ის

შედგება: ზედაპირთან ადიფუზიით მისული ჟანგბადის აღსორბციის, აქტივირებული კომპლექსის წარმოქმნისა და დაშლის სტადიებისაგან.

ცნობილია, რომ ფერადი და იშვიათი ლითონების სულფიდები ხასიათდებიან ნახევარგამტარული თვისებებით. მათ ზედაპირზე არსებობენ აქტიური ცენტრები. ჟანგბადის მოლეკულები, რომლებიც ელექტრონების მძლავრ აქცეპტორებს წარმოადგენენ, განიცდიან აქტიურ ცენტრებზე ქემოსორბციას. დადგენილია, რომ ქემოსორბირებული ჟანგბადის სულფიდის ზედაპირთან ბმის ძალები იგივე რიგისაა, როგორც $S=O$ ბმა თიოსულფატ-იონში:

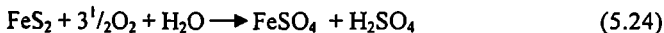


ერთი ან ორი ჟანგბადის მოლეკულის ქემოსორბციის შედეგად ერთდროული სტრუქტურული გადაჯგუფებებით, რომელიც ხორციელდება H_2O ან OH^- იონის მონაწილეობით, წარმოიქმნება აქტივირებული კომპლექსი. მისი დაშლით კი მიიღება საბოლოო პროდუქტი.

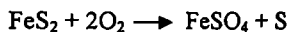
სულფიდების დაჟანგვას ახდენენ ავტოკლავებში ჟანგბადის გარკვეულ პარციალურ წნევასა და 100° -ზე მაღალ ტემპერატურაზე. მორევა უნდა უზრუნველყოფდეს აირის ინტენსიურ დისპერგირებას თხევად ფაზაში.

5.3.1 პირიტის ჟანგვითი გამოტუტვა

ფერადი და იშვიათი ლითონების მადნები და კონცენტრატები ჩვეულებრივ შეიცავენ პირიტს - FeS_2 . ავტოკლავში $130^\circ - 200^\circ C$ ტემპერატურაზე ჟანგბადი ურთიერთქმედებს პირიტთან შემდეგი რეაქციით:



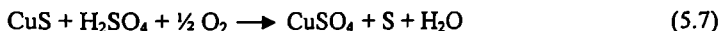
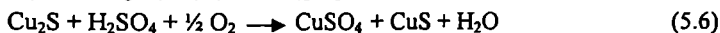
ჟანგბადის სიჭარბისას ერთდროულად ხდება Fe^{2+} დაჟანგვა Fe^{3+} -დ, რომელიც ძლიერი დამჟანგველია. მისი თანაობისას წარმოიქმნილი H_2SO_4 ხსნის სხვა ძვირფასი ლითონების სულფიდებს. უფრო დაბალ ტემპერატურაზე - $100 - 130^\circ C$ -და $pH = 0,5 - 1,0$ ფარგლებში ავტოკლავში წარმოიქმნება ელემენტური გოგირდი:



(5.25)

5.3.2. ქალკოზინის ჟანგვითი გამოტუტვა

Cu_2S -ის ჟანგვითი გამოტუტვის პროცესის სტადიებთან დაკავშირებით მკვლევართა მონაცემები არ ემთხვევა. უმრავლესობის აზრით ქალკოზინის დაჟანგვა ორ სტადიად წარმოდგინება:



პირველი სტადია სწრაფია, მეორე შენელებული. პროცესში ხორციელდება სტრუქტურული გარდაქმნა - ქალკოზინის სტრუქტურა გადადის - CuS სტრუქტურაში. დადგენილია [2], რომ 0,1 - 0,15 მმ ზომის ქალკოზინის ნაწილაკები 90-100⁰-ზე ~ 30 წუთში გარდაიქმნებიან, რაც მიუთითებს სპილენძის იონების დიფუზიის მაღალ სიჩქარეზე. ეს დადასტურებული იყო რენტგენული მიკროანალიზატორის მეშვეობით. ეს მიუთითებს იმაზე, რომ რეაქციის პირველი სტადია ნაწილაკის მოცულობაში ხორციელდება, ხოლო მეორე - უპირატესად ნაწილაკის ზედაპირზე.

5.4 ბაქტერიული გამოტუტვა

მიღებულია, რომ მიკროორგანიზმები დიდ როლს ასრულებენ მადნების წარმოქმნასა და მათ ცვლილებებში, განსაკუთრებით ჭაობებში, ტბებსა და ზღვებში რკინის მადნის წარმოქმნისა და ბუნებრივ პირობებში სულფიდური მინერალების გახსნაში.

1887 წელს **ს.ნ. ვინოგრადსკიმ** აღმოაჩინა ბაქტერია, რომელსაც უნარი აქვს ელემენტარული გოგირდი დაჟანგოს გოგირდმჟავამდე, ხოლო 1922 წ. **ვ. რუდოლფმა** გამოიკვლია ზოგიერთი სახეობის ბაქტერიის გავლენა სულფიდური მინერალების (კერძოდ პირიტის) დაჟანგვასა და გახსნაზე.

შემდგომში დაადგინეს, რომ შახტებსა და მადნების წყლებში რკინის, სპილენძისა და სხვა ელემენტების არსებობა აიხსნება მიკროორგანიზმების ზემოქმედებით, რომლებიც აჩქარებენ სულფიდების დაჟანგვისა და სუსტი მჟავა-ხსნარების წარმოქმნის პროცესს, რომლებშიც იხსნება სულფიდები და ჟანგეულები.

ამყამად, ბაქტერიული გამოტუტვა გამოიყენება ღარიბი მადნებიდან და ჩამონაშლიდან სპილენძის გროვებში გამოტუტვისას, აგრეთვე სპილენძისა და ურანის მადნების მიწისქვეშა გამოტუტვის დროს.

5.4.1 ბაქტერიების ტიპები

ბაქტერიები ფართოდ არის გავრცელებული ნიადაგში, წყალში და ჰაერში. ისინი გამოირჩევიან ნივთიერებათა მიმოცვლის პროცესების განსაკუთრებული მრავალსახეობით, ენერგიისა და იმ მასალების წარმოქმნის გზებით, რომლებიც აუცილებელია უჯრედების შემადგენელი ნაწილების აგებისათვის.

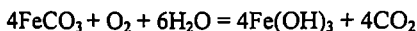
უჯრედები ასაგები მასალის მიხედვით იყოფა ორ ჯგუფად: **ჰეტეროტროფულად და ავტოტროფულად.**

ჰეტეროტროფული ბაქტერიები იყენებენ მზა ორგანულ ნივთიერებებს (ცხიმებს, ნახშირწყლებს, პროტეინს). იმ დროს, როდესაც ავტოტროფული ბაქტერიები ცოცხლობენ არაორგანული ნივთიერებების ხარჯზე. ნახშირბადის ერთადერთ წყაროს წარმოადგენს ატმოსფეროს ნახშირორჟანგი.

ავტოტროფულ ჯგუფს მიეკუთვნება ბაქტერიები, რომლებიც გამოიყენება გამოტუტვის პროცესში:

1. თიონური ბაქტერიები *thiobacillus thiooxidans* (th.), რომლებსაც გოგირდის და თიოსულფატის გოგირდმჟავამდე დაჟანგვის უნარი აქვთ.

2. რკინის ბაქტერიები (*ferrobacillus*), რომელთა ენერგიის წყარო არის ორვალენტური რკინის ნაერთების დაჟანგვის რეაქცია:



წარმოქმნილი რკინის ჰიდროქსიდი გამოიყოფა კრისტალის მესერიდან და გადაადგილდება მის ზედაპირზე.

3. თიონური რკინაბაქტერიები (*th.fer.*), რომელსაც გააჩნია, როგორც თიონური, ისე რკინაბაქტერიის თვისებები, საინტერესოა გამოტუტვის პროცესში გამოსაყენებლად. მათ აქვთ უნარი დაჟანგონ ლითონთა სულფიდები, რკინის სულფატი, თიოსულფატი, ელემენტური გოგირდი.

ბაქტერიის სიცოცხლისუნარზე გავლენას ახდენს გარემოპირობები. ასე მაგ., მაქსიმალური ბაქტერიული აქტივობა შეიმჩნევა 30–35°C. 50°C–ზე უფრო მაღალ ტემპერატურაზე ცილები კოაგულირდება, ფერმენტები კი ინაქტიურდება, რასაც მიუყვართ უჯრედის განადგურებამდე. მიკროორგანიზმებზე

გამანადგურებლად მოქმედებს ულტრაიისფერი გამოსხივებაც, რომელიც იწვევს ცილებისა და ნუკლეინმჟავების ქიმიურ ცვლილებებს.

ავტოტროფული ბაქტერიების (th.fer.) სახეობა ცოცხლობს და იზრდება მყავა გარემოში ($\text{pH} = 1,5-3$) მძიმე ლითონების იონის თანაარსებობისას, რომლებიც მომწამლაია ბაქტერიების სხვა მრავალი სახეობისათვის.

სხვა (th.th.) ბაქტერიები ბინადრობენ ტუტე და ნეიტრალურ წყლებში. ბაქტერიების ცალკეული სახეობის მაქსიმალური ზრდა აღინიშნება საკვები ნივთიერებების გარკვეული ოპტიმალური კონცენტრაციისა და გარემოს pH -ის მნიშვნელობის დროს. ბაქტერიების სახეობებისათვის ისევე, როგორც სხვა მიკროორგანიზმებისათვის აუცილებელია ჟანგბადი.

ბაქტერიული გამოტუტვის გამოყენება შეზღუდულია ხსნარებში არსებული მძიმე ლითონების დასაშვები კონცენტრაციით. თუმცა შესაძლებელია (th.fer.), სიცოცხლისუნარიანი ბაქტერიის კულტურის მიღება სპილენძისა და თუთიის იონთა 20გ/ლ კონცენტრაციის ხსნარში.

5.4.2 ბაქტერიის მოქმედების მექანიზმი გამოტუტვის დროს

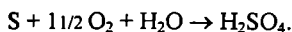
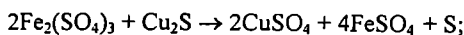
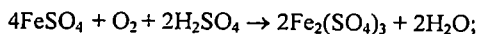
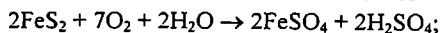
მრავალი ჟანგვა-აღდგენითი რეაქცია, რომელსაც ბაქტერიები იყენებენ ენერგიის წყაროდ, ბუნებაში მიმდინარეობს ძალიან ნელა. მაგრამ ბაქტერიის უჯრედები შეიცავენ ფერმენტებს, რომლებიც რეაქციის ბიოკატალიზატორებს წარმოადგენენ.

ფერმენტები, უმეტესად წარმოადგენენ მაღალმოლეკულურ ცილებს, ისინი გამოირჩევიან მაღალი სპეციფიურობით, ახდენენ რა ერთ ან რამდენიმე ქიმიური ბმის კატალიზურ წარმოქმნას ან გაწყვეტას. ფერმენტის კატალიზური მოქმედება უმთავრესად განპირობებულია მისი მოლეკულის აქტიური ცენტრით. ფერმენტები გარემოს მოლეკულებთან (სუბსტრატთან) წარმოქმნიან აქტიურ კომპლექსს, რომლის შემდგომი დაშლა იძლევა საბოლოო პროდუქტს. აქტიური კომპლექსის წარმოქმნით მცირდება რეაქციის აქტივაციის ენერგია. მნიშვნელოვანია აგრეთვე აქტივაციის ენტროპიის ცვლილება. ფერმენტის მონაწილეობა იწვევს ზოგიერთი რეაქციის აჩქარებას 10^9-10^{14} – ჯერ. [22]

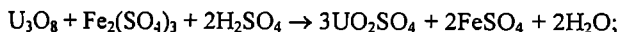
ჰიდრომეტალურგიისათვის ღიდ ინტერესს წარმოადგენს გამოტუტვის პროცესები, რომლებშიც გამოიყენება th.fer. ტიპის ბაქტერიის უნარი დაჟანგოს ორვალენტური რკინის სულფატი სამვალენტური რკინის სულფატად.

უკანასკნელი, როგორც ძლიერი დამჟანგველი შედის რეაქციაში სპილენძისა და თუთიის სულფიდებთან, გარდაქმნის რა მათ სულფატებად. ამ დროს წარმოქმნილი FeSO_4 ბაქტერიებით ისევ იჟანგება $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -მდე. ამგვარად, ბაქტერიის როლი დაიყვანება სამვალენტიანი რკინის სულფატის რეგენერაციამდე. ამის გარდა, ბაქტერიებს შეუძლიათ ელემენტური გოგირდის დაჟანგვა, რომლებიც წარმოიქმნება სულფიდების ჟანგვითი ბაქტერიული გამოტუტვით.

სპილენძის სულფიდის ბაქტერიული გამოტუტვის პროცესი პირიტისა და ჟანგბადის თანაობისას მიმდინარეობს შემდეგი რეაქციებით:



პირიტის, როგორც FeSO_4 წყაროს თანაარსებობისას შესაძლებელია თუთიის, მოლიბდენის სულფიდების, აგრეთვე U_3O_8 -ის შემცველი მადნებიდან ურანის ბაქტერიული გამოტუტვა სქემით:

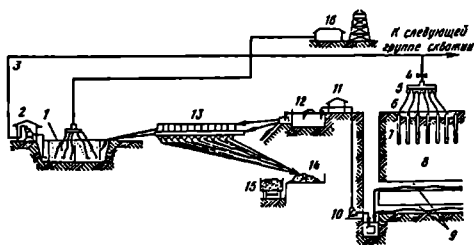


ზემოხსენებული *th.fer.* სახეობის ბაქტერიები ჟანგავენ არა მარტო FeSO_4 , არამედ გოგირდსაც. თუმცა ელემენტური გოგირდის უფრო მეტად ეფექტური დამჟანგველება *th.th.* ტიპის ბაქტერიები. ამიტომ მიზანშეწონილია გამოტუტვისას გამოყენებულ იქნას *th.fer.* და *th.th.* კულტურების ნარევი.

5.4.3. ბაქტერიული გამოტუტვის ტექნოლოგია

ბაქტერიულ გამოტუტვის წარმოებაზე წარმოდგენას იძლევა ნახ. 5.4—ზე მოცემული სპილენძის გამოტუტვის დანადგარის სქემა, რომელშიც გამოტუტვისათვის გამოყენებულია ძველი მიწისქვეშა გამოიმუშავებული მადარი. გამოტუტვისთვის ხსნარებს ამზადებენ ბაქტერიალურ სარეგენერაციო ტბორებში, სადაც მიეწოდება ჰაერი. ტბორებში *th.fer.* ბაქტერიების მეშვეობით რკინის ქვეჟანგის ნაწილი გარდაიქმნება ოქსიდურში. pH 2,5—2,9 მქონე ხსნარი, რომელიც შეიცავს $\sim 0,2$ გ/ლ Fe^{2+} და $\sim 2,0$ გ/ლ Fe^{3+} , გადაიტუმბება ჭაბურღილებში და სვდება მადანშემცველ შრეში. სპილენძით გამდიდრებული

ხსნარი ჩამოედინება მაღაროს პორიზონტის ნაწილში და შეგროვებულიდან გარდაედინება საცემენტაციო აბაზანაში ან ღარებში. სპილენძის ცემენტაციას



ნახ. 5.4 სპილენძის ნარჩენი მადნების მიწისქვეშა ბაქტერიალური გამოტუტვის საცდელი საწარმოო დანადგარის სქემა.

1. ბაქტერიული სარეგენერაციო ტბორი; 2. ტუმბოს დანადგარი; 3. მადანშემცველ შრეში გამხსნელის მიმწოდებელი მილგაყვანილობა; 4. ჩამქეტი; 5. კოლექტორი; 6. ღრეკადი შლანგები; 7. გამხსნელის დამტუმბავი ჭაბურღილები; 8. მადანშემცველი შრე; 9. შახტის პორიზონტი; 10. გამდიდრებული ხსნარის ცემენტაციაზე მიმწოდებელი ტუმბო; 11. ხსნარის სააღრიცხვო ფარდული; 12. დამწდობი საცავი; 13. საცემენტაციო აბაზანა ან ღარები; 14. სპილენძის გაშრობა და დასაწყობება; 15. სატრანსპორტო ურიკა; 16. საკომპრესორო სადგური.

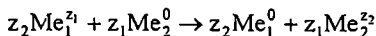
აწარმოებენ რკინის ჯართით. გამოლექილი სპილენძის ფხვნილი გაშრობის შემდეგ საბოლოო პროდუქტს წარმოადგენს და ტრანსპორტირდება საწყობში. ცემენტაციის პროცესის შედეგად მიღებულ ხსნარს სარეგენერაციოდ აბრუნებენ ტბორებში.

II ნაწილი. ლითონებისა და მათი ნაერთების წყალხსნარებიდან გამოლექვის საფუძვლები

ამ ნაწილში განხილულია წყალხსნარებიდან ლითონების გამოყოფის სხვადასხვა მეთოდები, გარდა ელექტროლიზისა, რომელიც წარმოადგენს ელექტროქიმიის დარგის ერთ-ერთ მნიშვნელოვან მიმართულებას – ჰიდროელექტრომეტალურგიას, რაზედაც მრავალი სასწავლო და სამეცნიერო ლიტერატურა არსებობს, მათ შორის [14, 17, 47–52].

თავი 6. წყალხსნარებიდან ლითონების გამოლექვა ცემენტაციით

ცემენტაციას უწოდებენ ხსნარებიდან ლითონების გამოლექვას სხვა უფრო ელექტროუარყოფითი პოტენციალის მქონე ლითონების მეშვეობით. ეს პროცესი დაფუძნებულია ელექტროქიმიურ რეაქციაზე, რომელიც მიმდინარეობს ლითონ-ცემენტატორისა და გამოსაყოფი ლითონის იონს შორის:



სადაც z_1 და z_2 კათიონების მუხტია.

ცემენტაციის პროცესს ფართო გამოყენება აქვს ფერადი და იშვიათი ლითონების ჰიდრომეტალურგიაში. იგი გამოიყენება ორი მიზნით:

- I. ხსნარებიდან ძირითადი ლითონის გამოსაყოფად. მაგ. სპილენძის ცემენტაცია რკინით, ოქროსი – თუთიით, ინდიუმის – თუთიით ან ალუმინით და სხვა.
- II. ხსნარების გასაწმენდად, როდესაც მათში ძირითად ლითონთან ერთად არის მავნე მინარევი. მაგ. მადნიდან გამოტუტვის შედეგად მიღებული თუთიის სულფატის ხსნარი ჩვეულებრივ შეიცავს სპილენძის, კადმიუმის და ტელურის მინარევებს. მათ მოსაცილებლად ატარებენ ცემენტაციას თუთიის ფხვნილის საშუალებით.

6.1 ცემენტაციის პროცესის თერმოდინამიკა

ცემენტაცია – ელექტროქიმიური პროცესია, რომელსაც ხშირად შიგა ელექტროლიზს უწოდებენ. ცემენტაციის პროცესის თერმოდინამიკური შესაძლებლობა განისაზღვრება ელექტროდულ პოტენციალთა სიდიდეების თანაფარდობით. ლითონ-ცემენტატორს – Me_1 (ანუ გამომძეველ ლითონს) უნდა ჰქონდეს უფრო ელექტროუარყოფითი პოტენციალი, ვიდრე გამოსაყოფ ლითონს – Me_2 .

ლითონის გამოყოფასთან ერთად იცვლება მისი კონცენტრაცია (აქტივობა) ხსნარში, შესაბამისად იცვლება ლითონის პოტენციალი. ამიტომ ეს პროცესი მიმდინარეობს წონასწორობის დამყარებამდე $\varphi_{\text{Me}_2} = \varphi_{\text{Me}_1}$ ანუ, როდესაც:

$$\varphi_{Me_1}^0 + \frac{RT}{z_1 F} \cdot \ln a_{Me_1^{z_1}} = \varphi_{Me_2}^0 + \frac{RT}{z_2 F} \cdot \ln a_{Me_2^{z_2}} \quad \text{ან} \quad \text{შესაბამისი გარდაქმნების}$$

შემდეგ:

$$\lg(a_{Me_1}^{1/z_1} / a_{Me_2}^{1/z_2}) = (\varphi_{Me_2}^0 - \varphi_{Me_1}^0)F/(2,3RT) \quad (6.1)$$

სადაც $\varphi_{Me_1}^0$ და $\varphi_{Me_2}^0$ ლითონების სტანდარტული პოტენციალებია, ხოლო a_{Me_1} და a_{Me_2} – იონთა აქტივობები. სხვადასხვა ლითონის წყვილებისათვის (6.1) ფორმულით გამოთვლილი იონთა აქტივობების ფარდობები შეტანილია ცხრილ 6.1-ში. ამ მონაცემებიდან ჩანს, რომ ზოგი ლითონი შესაძლებელია სრულად გამოიყოს ხსნარიდან (მაგ. სპილენძი – თუთიაზე და რკინაზე, ნიკელი – თუთიაზე). მაგრამ გასათვალისწინებელია, რომ თერმოდინამიკური წონასწორობა ხშირად არ მიიღწევა კინეტიკური დაბრკოლებების გამო. მაგ. რკინა თუთიაზე ოთახის ტემპერატურაზე პრაქტიკულად არ გამოიყოფა, რადგან პროცესის სიჩქარე ძალიან მცირეა.

ცხრილი 6.1

ორვალენტურიან ლითონთა ელექტროქიმიური პოტენციალები და

წყვილების აქტივობების ფარდობები a_{Me_1} / a_{Me_2}

Me_2	Me_1	$\varphi, \text{ვ}$		a_{Me_1} / a_{Me_2}	Me_2	Me_1	$\varphi, \text{ვ}$		a_{Me_1} / a_{Me_2}
		Me_2	Me_1				Me_2	Me_1	
Zn	Cu	-0,763	+0,34	$1,0 \cdot 10^{-33}$	Cu	Hg	+0,34	+0,798	$1,6 \cdot 10^{-16}$
Fe	Cu	-0,440	+0,34	$1,3 \cdot 10^{-37}$	Zn	Cd	-0,763	-0,402	$3,2 \cdot 10^{-13}$
Ni	Cu	-0,230	+0,34	$2,0 \cdot 10^{-30}$	Zn	Fe	-0,763	-0,440	$8,0 \cdot 10^{-12}$
Zn	Ni	-0,763	-0,23	$5,0 \cdot 10^{-19}$	Co	Ni	-0,270	-0,230	$4,0 \cdot 10^{-2}$

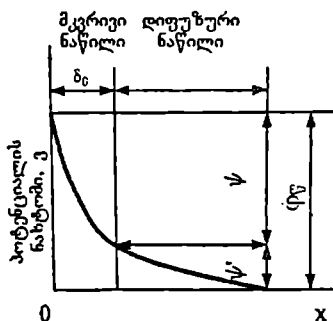
ზოგჯერ პროცესზე დიდ გავლენას ახდენს კომპლექსების წარმოქმნა, ვინაიდან ხსნარში მცირდება იონების კონცენტრაცია და ლითონთა ელექტროდული პოტენციალი გადაიხრება უფრო უარყოფითისაკენ, შესაბამისად მცირდება

პროცესის სიჩქარე. მაგ. In^{3+} იონების შებოჭვა ხდება SO_4^{2-} - ის იონებით, $[\text{In}(\text{SO}_4)_2]^-$ სახის კომპლექსში.

6.2 ცემენტაციის პროცესის მექანიზმი და კინეტიკა

ცნობილია, რომ ლითონის ზედაპირზე, რომელიც ჩაშვებულია თავისივე მარილის წყალხსნარში, წარმოიქმნება ორმაგი ელექტრული შრე. იგი შედგება მკვრივი ნაწილისაგან (რომლის სისქე - δ_c პიკრატრებული იონების რადიუსის ტოლია) და უფრო გაშლილი-დიფუზიური ნაწილისაგან (ნახ. 6.1).

ლითონისა და ხსნარის შეხების საზღვარზე პოტენციალთა სხვაობა ფე შედგება ძაბვის ეარდნისაგან მკვრივ ნაწილში - ψ და დიფუზიურ ნაწილში - ψ' , $\phi = \psi + \psi'$. წონასწორული პოტენციალიდან გადახრისას



ნახ. 6.1 ორმაგი ელექტრული შრის პოტენციალის ცვლილება მკვრივ და დიფუზიურ ნაწილში (x - მანძილია ელექტროდის ზედაპირიდან)

იცვლება ელექტროდული რეაქციის აქტივაციის ენერგია, რომელიც უდრის ორმაგი ფენის ენერგიის ცვლილების გარკვეულ ნაწილს α და β . ელექტროდული რეაქციის სიჩქარე დამოკიდებულია პოტენციალის სიდიდეზე, ხოლო აქტივაციის ენერგია w წონასწორობიდან პოტენციალის გადახრაზე:

$$a_j = a_j^0 + \beta \Delta \phi_e z F \quad (6.2)$$

$$a_a = a_a^0 - \alpha \Delta \phi_e z F \quad (6.3)$$

სადაც a_j^0 და a_a^0 - კათოდური და ანოდური რეაქციების აქტივაციის ენერგიებია წონასწორული პოტენციალისას და ამიტომ

მუდმივი სიდიდეებია, ხოლო მეორე ნაწილი ($+\beta \Delta \phi_e z F$ და $-\alpha \Delta \phi_e z F$) ცვალებადია და დამოკიდებულია პოტენციალის ნახტომზე. “+” და “-” ნიშნები განსაზღვრავენ ელექტროდული რეაქციების მიმართულებას.

სისტემაში ღენის გავლისას კათოდის პოტენციალი ხსნარის მიმართ ხდება უარყოფითი ($\Delta \phi_e < 0$), ამიტომ 6.2 განტოლების თანახმად კათიონების გან-

მუხტის აქტივაციის ენერგია მცირდება. ანოდის პოტენციალი ხსნარის მიმართ ხდება უფრო ელექტროდადებითი $\Delta\varphi > 0$ და 6.3 განტოლების თანახმად ამასაც ეს იწვევს იონიზაციის აქტივაციის ენერგიის შემცირებას.

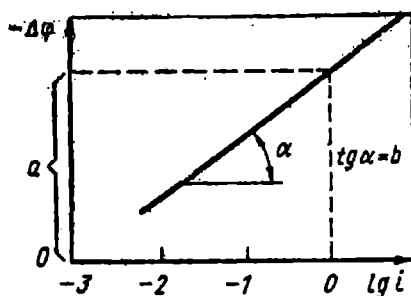
სისტემაში დენის გავლის შემთხვევაში ელექტროდის პოლარიზაცია აისახება ტაფელის ემპირიული ფორმულით:

$$-\Delta\varphi_j = a + b \lg i_j \quad (6.4)$$

$$\Delta\varphi_a = a + b \lg i_a \quad (6.5)$$

სადაც $\Delta\varphi_j$ - კათოდისათვის $a = -[2,3RT/(\beta_z F)] \lg i^0$ და $b = 2,3RT/(\beta_z F)$; ხოლო ანოდისათვის $a = -[2,3RT/(\alpha_z F)] \lg i^0$ და $b = 2,3RT/(\alpha_z F)$; i^0 - მიმოცვლის დენია წონასწორობისას.

(6.4) და (6.5) ფორმულები გამოხატავენ პოლარიზებული ელექტროდის პოტენციალის ($\Delta\varphi_j$ და $\Delta\varphi_a$) დამოკიდებულებას შესაბამისი დენის სიმკვრივისაგან (i_j და i_a). ამ ფორმულით გამოთვლილი და $\Delta\varphi$ - $\lg i$ კოორდინატებში აგებული დამოკიდებულება (ნახ. 6.2.) წარმოადგენს წრფეს, რომლის დახრის კუთხის ტანგენსი უდრის b - კოეფიციენტს, ხოლო როცა $i = 1$ ($\lg i = 0$) ორდინატის

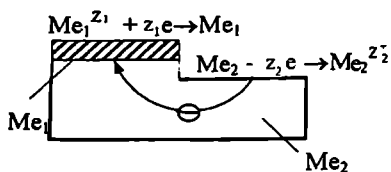


ნახ. 6.2 კათოდური პოლარიზაციული მრუდი ნახევარლოგარითმულ კოორდინატებში აღწერილი (6.4)-ის ფორმულის მიხედვით.

სიდიდით განისაზღვრება a - კოეფიციენტი და მიმოცვლის დენის i^0 სიდიდე.

გამოსაყოფი ლითონის შემცველ ხსნარში ლითონ-ცემენტატორის შეყვანისას მათ შორის იწყება ელექტროქიმიური ურთიერთქმედება, ლითონის ზედაპირზე არსებული კათოდური უბნები იფარება ხსნარიდან გამოძევებული ლითონით. ერთდროულად, ხდება ანოდურ უბნებზე, ლითონ-ცემენტატორის ატომების იონი-

ზაცია. ეს გამოწვეულია ლითონის ზედაპირზე ატომების სხვადასხვა ენერგეტი-



ნახ. 6.3 ცემენტაციის პროცესის სქემა

არაერთგვაროვნებით. კათოდურ უბნებს წარმოადგენენ უფრო მაღალი ენერგეტიკული დონის ადგილები უფრო ელექტროუარყოფითი პოტენციალით. კათოდური და ანოდური უბნები ერთ ზედაპირზე არიან განლაგებული. ელექტრონები, რომლებიც თავისუფლდებიან ანოდურ უბნებში ატომების იონიზაციის შედეგად გადაედინება კათოდური უბნებისაკენ, სადაც ხდება ხსნარიდან გამოსაძევებელი ლითონის იონების აღდგენა (ნახ. 6.3.). ეს მოკლედ ჩართული ელემენტის შიგა წრედია, ხოლო გარე წრედს ელექტროლიტი წარმოადგენს, რომლის ომური წინაღობა დამოკიდებულია ხსნარში იონთა კონცენტრაციაზე.

ცემენტაცია შედგება ორი თანმიმდევრული სტადიისაგან: 1. იონების მიწოდება კათოდური ზედაპირისკენ (ერთდროულად იონების გაყვანა ანოდური ზედაპირიდან) რომელიც ხდება დიფუზიური და ორმაგი ფენის გავლით; 2. ელექტროქიმიური გარდაქმნები ანუ იონების განმუხტვა კათოდურ უბნებზე და იონიზაცია - ანოდურ უბანზე. ეს გარდაქმნები თავად მრავალსტადიური არიან - კათოდური პროცესი მოიცავს: იონის დეჰიდრატაციას და მის სორბციას ზედაპირზე, იონის განმუხტვას ლითონის ატომის წარმოქმნით, კრისტალიზაციის ჩანასახის წარმოქმნას და მის მიშენებას ცემენტირებული ლითონის კრისტალურ მესერთან. ანოდური პროცესის სტადიებია: ატომების იონიზაცია ლითონის იონის წარმოქმნით, რომელიც სორბირებულია ზედაპირზე, მისი დესორბცია, იონის ტრანსპორტი ზედაპირიდან ხსნარის მოცულობაში.

ცემენტაციის პროცესის მაკონტროლებელი სტადია დამოკიდებულია ელექტრული პოლარიზაციის სიდიდეზე და ხასიათზე. (პოლარიზაციას უწოდებ-

ბენ ელექტრული პოტენციალის წონასწორული მნიშვნელობიდან გადახრას, რომელიც გამოწვეულია ჩაკეტილ წრედში დენის გავლით).

ცემენტაციის პოლარიზაციული მოვლენა აიხსნება იმით, რომ ანოდური უბნიდან ელექტრონების გადაღინება კათოდური უბნისაკენ მიმდინარეობს უფრო სწრაფად ვიდრე ელექტროდული რეაქციები და ღიფუზიური პროცესები.

კათოდური პოლარიზაციისას ელექტრონების მიწოდება წინ უსწრებს კათიონების განმუხტვას, უარყოფითი მუხტის (ელექტრონების) დაგროვება კი გადახრის ელექტროდულ პოტენციალს უარყოფითისაკენ. ანოდური პოლარიზაციისას ელექტრონების გაყვანის სიჩქარე მეტია ვიდრე წარმოქმნილი იონების ხსნარში გადასვლის სიჩქარე, რის გამოც ხდება დადებითი მუხტის დაგროვება და პოტენციალის უფრო დადებითი მნიშვნელობისკენ გადაწევა.

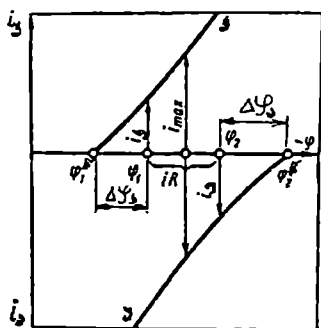
6.2.1. ელექტროქიმიური კინეტიკა

ელექტრული რეაქციის კინეტიკაზე მსჯელობენ პოლარიზაციული მრუდებით, რომლებიც აიგება **ტაფელის** ფორმულების საშუალებით (6.4 და 6.5 განტოლებები) და რომლებიც ამყარებენ დამოკიდებულებას ელექტროდების პოტენციალებსა და მათში გამავალ დენს (დენის სიმკვრივეს) შორის. ამ განტოლებებში „ა“ კოეფიციენტი შეიცავს ე.წ. „მიმოცვლის დენს“ (უფრო სწორად მიმოცვლის დენის სიმკვრივეს). i_0 არის დენის სიმკვრივე ელექტროდული სისტემის წონასწორულ მდგომარეობაში. ეს წონასწორობა დინამიკურია, რაც ნიშნავს, რომ ელექტროდზე, რომელიც თავისივე მარილის ხსნარშია ჩაშვებული, ადგილი აქვს ლითონის ზედაპირზე მყოფი ატომების იონიზაციისა და მის ზედაპირზე ხსნარიდან აღსორბირებული იონების განმუხტვის განუწყვეტელ პროცესს. ეს პროცესები მიმდინარეობენ ერთდროულად თანაბარი სიჩქარით, რაც იგივეა, რომ ანოდური და კათოდური რეაქციების სიჩქარეები, რომლებიც პროპორციულია დენის სიმკვრივეების (i_a და i_c) თანაბარია: $i_a = i_c = i_0$.

როდესაც გაღვანური ელემენტის ელექტროდებს მიაერთებენ გარკვეული სიდიდის წინააღობასთან, ან ელექტროდებს მოდებენ მუდმივი სიდიდის ძაბვას სისტემაში გაივლის დენი და თუ მანამდე ელექტროდებზე ორი საწინააღმდეგო

რეაქცია მიდიოდა თანაბარი სიჩქარით, სისტემაში დენის გავლის შედეგად აღგილი ექნება წონასწორული პროცესების ცვლილებას, რის შედეგადაც კათოდზე გაიზრდება კათოდური დენი და დამუხრუჭდება ანოდური დენი ($i_a > i_k$), ხოლო ანოდზე გაიზრდება ანოდური დენი და დამუხრუჭდება კათოდური დენი ($i_a > i_k$). საბოლოო ჯამში მიიღწევა მდგომარეობა, როდესაც კათოდზე მიმოცვლის დენის ანოდური შემადგენელი იმდენად მცირდება, რომ შესაძლებელი იქნება მისი უგულებელყოფა; ანალოგიურ მოვლენას ექნება აღგილი ანოდზე და დამყარდება სტაციონალური მდგომარეობა, როდესაც $i_{a\text{მ}} = i_k = i_a$. ამრიგად ექსპერიმენტული პოლარიზაციული მრუდები წარმოადგენენ ფუნქციონარულ დამოკიდებულებას ელექტროდზე დამყარებულ პოტენციალსა და ელექტროდში გამავალ დენს შორის:

$$i_k = f(\varphi_k) \text{ და } i_a = f(\varphi_a)$$



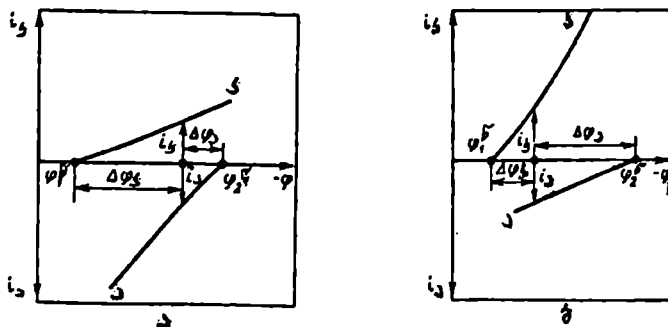
ნახ. 6.4. აქტივაციური კონტროლით მიმდინარე პროცესის ანოდური (ა) და კათოდური (კ) პოლარიზებული მრუდები.

ზემოთ აღწერილი პროცესი გრაფიკულად გამოსახულია ნახ. 6.4-ზე გალვანური ელემენტისათვის, როდესაც ელემენტი არ არის ჩართული წინააღობაზე (გათიშული წრედის შემთხვევა) ელექტროდებზე დამყარებულია წონასწორული პროცესები φ_1^0 და φ_2^0 (ცემენტაციის პროცესისათვის, თუ ლითონ-ცემენტატორს წარმოადგენს Me_2 , ხოლო ხსნარიდან გამოსაძევებელი ლითონია Me_1 , $\varphi_1^0 > \varphi_2^0$). წონასწორობაში მყოფი ელემენტის ელექტრომომძრავებელი ძალა (ემძალა) იქნება $E = \varphi_1^0 - \varphi_2^0$. ელექტროდების მიერთებისას

წინააღობაზე სისტემაში აღიძვრება დენი და მით მეტი, რაც ნაკლები იქნება წინააღობა, მოკლედ ჩართვის შემთხვევაში კი მიიღება მაქსიმალური დენი.

პოლარიზაციული მრუდის დახრილობა განსაზღვრავს პროცესის მაკონტროლირებელ სტადიას, ნახ. 6.5 მოცემულია ანოდური და კათოდური პო-

ლარიზაციული მრუდების შემთხვევები პროცესებისათვის, რომლებიც ზორციელდებიან კათოდური (ნახ 6.5ა) და ანოდური (ნახ 6.5ბ) კონტროლით.

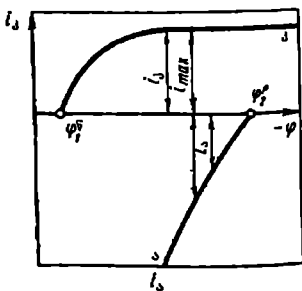


ნახ. 6.5. კათოდური (ა) და ანოდური (ბ) კონტროლით მიმდინარე პროცესების პოლარიზაციული დიაგრამები.

6.2.2. დიფუზიური კინეტიკა

როდესაც ცემენტაციის პროცესის სიჩქარე კონტროლდება კათოდთან კათიონების მიწოდების სიჩქარით, მაშინ პოლარიზაციულ მრუდებს აქვს ნახ. 6.6.-ზე წარმოდგენილი სახე. ამ შემთხვევაში კათოდური დენის სიმკვერით იზრდება გარკვეულ - ზღვრულ მნიშვნელობამდე ($i_{\text{ზღ}}$) და გამოიხატება ფორმულით:

$$i_{\text{ზღ}} = zFDC_0/\delta \quad (6.6)$$



სადაც D არის დიფუზიის კოეფიციენტი; C_0 - კათიონების კონცენტრაცია ელექტროლიტის მოცულობაში; δ - ელექტროდთან დიფუზიური შრის სისქე, რომელშიც კონცენტრაცია იცვლება C_0 -დან 0-მდე.

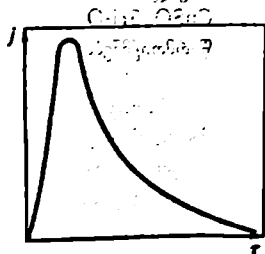
ნახ. 6.6 კათოდური (ა) და ანოდური (ბ) პოლარიზაციული მრუდების შემთხვევისათვის, როდესაც კათოდური პოლარიზაცია კონტროლდება დიფუზიით

კათოდური რეაქციის დიფუზიური შეზღუდვა უმეტესად ვლინდება ცემენტაციის პროცესის ბოლოს, ხსნარში იონების კონცენტრაციის შემცირებისას. ამ შემთხვევაში ანოდური მრუდი იგივე სახისაა, ხოლო უფრო მკვეთრად ვარდება.

ანოდურ უბნებზე დიფუზიური დამუხრუჭება შესაძლებელია თუ ცემენტაციის პროცესში წარმოიქმნება გამოსალექი ლითონის სქელი ფენა, რომლის ფორმებში უნდა მოხდეს იონების დიფუნდირება ხსნარის მოცულობისაკენ, აგრეთვე სხვა აღსორბირებული ფენების წარმოქმნის გამო. ამ პირობებში მაქსიმალური დამუხრუჭების მიღწევისას ღენის ძალა მკვეთრად მცირდება. რეალურად, ლითონის ცემენტაციისას ეს არ ხდება, რადგან პროცესი მიმდინარეობს ხსნარის გაჯერებამდე.

ნახ. 6.3. ცემენტაციის პროცესის სიჩქარე

ცემენტაციის პროცესი შეუძლებელია აღიწეროს დასაწყისიდან ბოლომდე ერთი განტოლებით, რადგან დროთა განმავლობაში მნიშვნელოვნად იცვლება კონცენტრაციები, იზრდება ფენის სისქე, იცვლება კათოდური და ანოდური უბნები. ცემენტაციის სიჩქარის დამოკიდებულება პროცესის ხანგრძლივობისაგან



ზოგადად ხასიათდება ნახ. 6.7-ზე მოყვანილი მრუდის თანახმად. დასაწყისში სიჩქარე იზრდება სწრაფად, რაც გამოწვეულია კათოდური უბნების ფორმირებით. შემდგომ სიჩქარე შედარებით ნელა მცირდება კონცენტრაციის ცვლილებისა და ფენის სისქის მატების გამო.

ნახ. 6.7 ცემენტაციის სიჩქარის ცვლილება პროცესის ხანგრძლივობის მიხედვით

ცემენტაცია მიმდინარეობს კინეტიკურ, დიფუზიურ და შუალედურ რეჟიმში, პროცესის კუთრი სიჩქარე შეიძლება აღიწეროს, ადრე გამოყვანილი (4.17) ზოგადი ფორმულით:

$$j = \frac{C_0}{\delta_1/D_1 + \delta_2/D_2 + 1/K}$$

სადაც C_0 არის Me_1 -ის კონცენტრაცია ხსნარის მოცულობაში; δ_1 – გარედოფუზიური ფენის ეფექტური სისქე; δ_2 – გამოსაღები ლითონის ნალექის ფენის სისქე; D_1 და D_2 – დიფუზიის კოეფიციენტებია შესაბამისად გარედოფუზურ და ნალექის ფენაში; K – ელექტროქიმიური რეაქციის სიჩქარის მუდმივა.

ხშირ შემთხვევაში ცემენტაციის კინეტიკა გამოიხატება პირველი რიგის განტოლებით:

$$\ln(C_0/C_\tau) = (S/V)K\tau \quad (6.7)$$

სადაც, C_0 არის გამოსაყოფი ლითონის საწყისი კონცენტრაცია; C_τ – კონცენტრაცია; τ – დროისათვის; S – ზედაპირია; V – ხსნარის მოცულობა; K – პროცესის სიჩქარის კონსტანტა.

S და V -ს მუდმივობის დროს $\ln(C_0/C_\tau) = K'\tau$, სადაც $K' = KS/V$. ამ განტოლებას გამოლექვის ძირითად პერიოდში ემორჩილება კობალტისა და სპილენძის ცემენტაცია თუთიაზე; სპილენძისა – ნიკელზე, რომლებიც მიმდინარეობენ **კინეტიკურ** არეში. პირველი რიგის განტოლება გამოხატავს აგრეთვე გარედოფუზიურ კინეტიკასაც. მაგ. ოქროს ცემენტაცია თუთიაზე ციანიდური ხსნარიდან (პროცესი ლიმიტირდება კომპლექსური $[Au(CN)_2]^-$ – იონების დიფუზიით). ამ შემთხვევაში პროცესის ლიმიტირება გარედოფუზიით აიხსნება აქტივაციის ენერგიის დაბალი მნიშვნელობით (8,3 – 12,5 კჯ/მოლი) და სიჩქარის დამოკიდებულებით მორევის პირობებზე. ზოგჯერ, როცა აქტივიზაციის ენერგია მეტია (მაგ. პალადიუმის გამოლექვისას სპილენძზე – 39,7 კჯ/მოლი) პროცესის სიჩქარე არ არის დამოკიდებული მორევაზე.

იმ შემთხვევაში, როდესაც ნალექის ფენის სისქე იწვევს მნიშვნელოვან დიფუზიურ წინაღობას, გამოიყენება ზოგადი კინეტიკური ფორმულა:

$$\ln(C_0/C_\tau) - \beta (C_0/C_\tau) = K\tau \quad (6.8)$$

სადაც, K არის სიჩქარის კონსტანტა; β – პროცესის დიფუზიური დამუხრუჭების კოეფიციენტი ($0 \leq \beta \leq 1$). როცა $\beta=0$, განტოლება (6.8) გარდაიქმნება პირველი რიგის კინეტიკურ განტოლებად. როცა $\beta=1$ ხორციელდება ში-

გადიფუზიური რეჟიმი, ხოლო თუ დიფუზიისა და ქიმიური რეაქციის სიჩქარეები თანაზომადია, β იმყოფება ნულსა და ერთს შორის.

ტემპერატურის ზრდა ყოველთვის არ აუმჯობესებს ცემენტაციის მაჩვენებელს, მაგალითად, ტემპერატურის გადიდებით სპილენძის ცემენტაცია თუთიაზე ჩქარდება, ხოლო კადმიუმის გამოლექვა – ნელდება. ეს ხდება კადმიუმის გახსნის შედეგად სუსტ მჟავა ელექტროლიტში. მასზე წყალბადის მცირე გადაძაბვის გამო და ლითონური კადმიუმის დაჟანგვით ხსნარში გახსნილი ჟანგბადით.

ცემენტაციის ბოლოს ხსნარში დიდხანს ლითონის დაყოვნებისას იგი ისევ იხსნება. ნაკლებად ხსნადია უფრო მსხვილმარცვლოვანი და უხეში ნალექი. ხსნარში გამოყოფილ ლითონის აგრეგაციას ხელს უწყობს ზედაპირული აქტიური ნივთიერებები მაგ. წებო.

ცემენტაციის სიჩქარე დამოკიდებულია ცემენტატორის კუთრ ზედაპირზე და აქტივობაზე. მაგალითად, თუთიის მტვერი, რომელიც მიღებულია თუთიის ორთქლის კონდენსაციით უფრო აქტიურია, ვიდრე თხევადი თუთიის ჰაერის ჭავლით გაფრქვევით. ცემენტაციის დაჩქარება შესაძლებელია ზოგიერთი უფრო ელექტროდადებითი პოტენციალის მქონე ლითონების შეყვანით, მაგ. სპილენძის ან სტიბიუმის შეყვანით თუთიის ხსნარში წარმოიქმნება $\text{Cu} - \text{Zn}$ ელექტროქიმიური წყვილი, რომელიც შემდგომ ხელს უწყობს Co , Ni , Fe -ის გამოყოფას Cu -ის მიერ წარმოქმნილ კათოდურ უბნებზე, სადაც ნაკლებია მათი გადაძაბვა. ხსნარში Sb -ის არსებობა აჩქარებს პროცესს ინტერმეტალიდების (Cu_3Sb ან Cu_2Sb) წარმოქმნის გამო.

6.4. ცემენტაციის თანაური პროცესები

ცემენტაციის პროცესში, ძირითადი რეაქციის გარდა შეიმჩნევა თანაური პროცესები, როგორიცაა წყალბადის გამოყოფა და კათოდურ უბნებზე ხსნარში მყოფი ჟანგბადის აღდგენა. ეს პროცესები იწვევენ ლითონ-ცემენტატორის დამატებით ხარჯს და გამოლექილი ლითონის უკუგახსნას.

წყალბადის გამოყოფა ხდება, როცა მისი პოტენციალი უფრო დადებითია ვიდრე ანოდური უბნებისა. წყალბადის გამოყოფის პოტენციალი φ'_{H_2} ტოლია მოცემულ ხსნარში მისი წონასწორული პოტენციალისა - φ_{H_2} და მიკრო კათოდებზე წყალბადის გადაძაბვის - η_{H_2} ჯამის:

$$\varphi'_{H_2} = \varphi_{H_2} + \eta_{H_2} \quad (6.9)$$

ცხრილ 6.2-ში ნაჩვენებია წყალბადის გადაძაბვის მნიშვნელობები ზოგიერთ ლითონებზე.

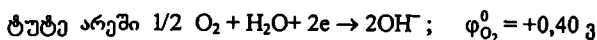
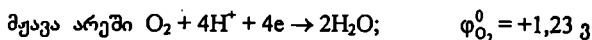
ცხრილი 6.2

წყალბადის გადაძაბვა სხვადასხვა ლითონებზე 25°C , $26 \text{ H}_2\text{SO}_4$ - ის ხსნარში და 1.0 მა/სმ^2 დენის სიმკვრივისას.

ლითონი	η_{H_2} , ვ.	ლითონი	η_{H_2} , ვ.	ლითონი	η_{H_2} , ვ.	ლითონი	η_{H_2} , ვ.
Pb	1,05	Sn	0,63	Cu	0,48	Co	0,32
Zn	0,83	Cd	0,51	Fe	0,36	Ni	0,30
Sb	0,63	Ge	0,39	Mo	0,35	W	0,26
Al	0,58	Ta	0,46	Ag	0,34	Pt	0,15

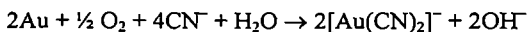
წყალბადის მაღალი გადაძაბვა თუთიაზე სასიკეთოა მისი ცემენტატორად გამოყენებისათვის. წყალბადის კონცენტრაციის გაზრდა იწვევს მისი იონების პოტენციალის დადებითისკენ გადახრას და წყალბადის ინტენსიურ გამოყოფას.

კათოდურ უბნებზე ჟანგბადის აღდგენის პროცესი არ მიმდინარეობს ინტენსიურად, თუმცა მისი სტანდარტული პოტენციალი ელექტროდადებითია:



ვინაიდან წყალხსნარებში ჟანგბადი მცირედ იხსნება, ამიტომ მისი განმუხტვის პოტენციალი ელექტროუარყოფითისაკენ არის გადახრილი და ჟანგბადის აღდგენა კათოდზე მცირედ მიმდინარეობს.

ციანიდური ხსნარებიდან ოქროს ცემენტაციისას, , ჟანგბადი მნიშვნელოვნად ამცირებს ოქროს გამოსავალს გამოლექილი ოქროს უკუგახსნის გამო:



ამიტომ, ჟანგბადს წინასწარ აძევენ სარეაქციო ზონიდან ხსნარის ეაკუუმირებით.

6.5. ცემენტაციის მეთოდები და აპარატურა

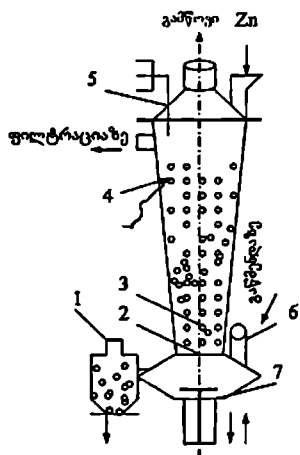
ჰიდრომეტალურგიაში ცემენტაციის პროცესი უმეტესად წარმოებს ფხვნილისებური ლითონ-ცემენტატორით (თუთიის მტვერი, რკინის ან ნიკელის ფხვნილი), მაგრამ ზოგჯერ ცემენტაციას ახდენენ თუთიისა ან ალუმინის ფურცლებზე (მაგ. ინდიუმს გამოლექავენ ალუმინზე).

ცემენტაციის პროცესის აპარატურული გაფორმება არ არის რთული. მას ხშირად ატარებენ მექანიკურ ამრევ აპარატებში, რომლებიც კასკადებშია ჩართული. ხსნარს და ღოზირებულ ცემენტატორს უწყვეტად აწვდიან პირველ აპარატს, პულპა მიმდევრობით გაივლის რა ყველა აპარატს დალექილ ლითონთან ერთად, გადადის დეკანტატორში.

ბოლო დროს გამოიყენება აპარატები ცემენტატორის მდულარე ფენით. ხსნარი აპარატში მიეწოდება ქვემოდან და ქმნის ფსევდო ღუდლის პროცესს. ცემენტატორის განვითარებული ზედაპირი, თხევადი ფაზის მიმართ მყარი ნაწილაკების მაღალი სიჩქარე, ნაწილაკების ცირკულაციისა და ხახუნის შედეგად მყარი ფაზის ზედაპირის უწყვეტი განახლება, ყოველივე ეს ხელს უწყობს პროცესის ინტენსიფიკაციას და ცემენტატორის ხარჯის შემცირებას.

მაღალეფექტური გამოდგა პულსაციური აპარატები (ნახ. 6.8) გასაწმენდი ხსნარი მიეწოდება სვეტს ქვედა ნაწილიდან, გაივლის ცემენტატორის გრანულების ფენას და გადმოედინება სვეტის ზედა ნაწილიდან. სპეციალური დიფრაგმის საშუალებით (ვიბრატორი) ხსნარისა და გრანულის ფენას ეძლევა რხევითი მოძრაობა. ეს ადიდებს მოძრაობის სიჩქარეს ერთმანეთისადმი და ხელს უწყობს გამოლექილი ლითონის მოხსნას გრანულებიდან, რომელიც იმდენად წვრილდისპერსიულია, რომ გამოიტანება სვეტიდან ხსნარის ნაკადის მეშვეობით.

საწარმოო პულსაციური აპარატი თუთიის ელექტროლიტის გასაწმენდად სპილენძ-კადმიუმისაგან ~ 1 მ³-ის მოცულობისაა, ატარებს 30 მ³/სთ ხსნარს და სპილენძის შემცველობა მცირდება 2–6 გ/ლ-დან კვალამდე.



ნახ. 6.8. პულსაციური საწმენდად სვეტის სქემა:

1. წერილი მასალის შემკრები;
2. ბაღე; 3. თუთიის გრანულების ფენა;
4. სვეტის კორპუსი; 5. ხსნარის დონის მაჩვენებელი (ტივტივა); 6. სარქველი; 7. პულსატორის დიაფრაგმა.

მე-6 თავის ამოცანები და კითხვები

1. რას ეწოდება ცემენტაცია და რაზეა დამყარებული ეს პროცესი?
2. სპილენძის სულფატური ხსნარიდან ცემენტაციის სიჩქარის შესწავლისას 70⁰-ზე მიღებულია შემდეგი დამოკიდებულება სპილენძის კონცენტრაციის ცვლილებისა დროში:

τ , წთ	0	5	10	15	30	60
C_{Cd} , გ/ლ.....	8,75	5,92	4,18	2,72	0,92	0,11

შემოწმდეს აღიწერება თუ არა პროცესი პირველი რიგის განტოლებით

$K\tau = \ln(C_0/C_t)$, სადაც C_0 არის საწყისი კონცენტრაცია, C_t – კონცენტრაცია τ დროისათვის, და თუ აღიწერება – განსაზღვრეთ სიჩქარის მუდმივა.

პასუხი: ეს განტოლება აღწერს პროცესს; $K_{\text{საშ}} = 0,075$ წთ⁻¹.

3. NiSO_4 -ის (0,01 მოლი/ლ) ხსნარი შეიცავს 1 მოლი/ლ NH_3 . შესაძლებელია თუ არა ამ ხსნარიდან Ni -ის ცემენტაცია თუთიაზე? კომპლექსის $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -ს მდგრადობის მუდმივა $\beta = 10^{8,73}$.

პასუხი: ცემენტაცია შესაძლებელია, რადგან გამოთვლებით $\varphi_{\text{Ni}} = -0,545$ ვ. რაც უფრო დადებითია $\varphi_{\text{Zn}} = -0,76$ ვ-ზე.

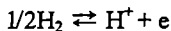
**თავი 7. ლითონებისა და ოქსიდების გამოყოფა წყალხსნარებიდან
აღდგენისა წყალბადისა და სხვა აღმდგენელი აირების გამოყენებით**

7.1. წყალბადით აღდგენის თერმოდინამიკა

ავტოკლავურ ჰიდრომეტალურგიაში განსაკუთრებით დიდი მნიშვნელობა შეიძინა ბოლო წლებში ლითონების წყალბადით აღდგენამ. იგი გამოიყენება კეთილშობილ ლითონების, სპილენძის, ნიკელის, კობალტის, რენიუმის და სხვა ლითონების აღსადგენად წყალხსნარებიდან. დადგენილია აგრეთვე მოლიბდენის, ვოლფრამის და ურანის ნაწილობრივ აღდგენით მათი გადაყვანა დაბალი ვალენტობის მცირედ ხსნად ოქსიდებში და გამოყოფა წყალხსნარიდან.

კათიონის აღდგენა წყალბადით შესაძლებელია იმ შემთხვევაში, როდესაც წყალბადის პოტენციალი ნაკლებია (უფრო უარყოფითია) აღსადგენი ლითონის ელექტროდულ პოტენციალზე: ($\varphi_{H_2} < \varphi_{Me}$). როდესაც φ_{H_2} გაუტოლდება φ_{Me} , ეს ნიშნავს, რომ დამყარდა წონასწორობა და ლითონის აღდგენა შეწყდა.

წყალბადის წონასწორული პოტენციალის შესაბამისი რეაქცია:



ამ რეაქციის წონასწორობის მუდმივა $K = \frac{a_{H^+}}{P_{H_2}^{1/2}}$, სადაც a_{H^+} არის წყალბადის

იონების აქტივობა, P_{H_2} – წყალბადის წნევა, ატმ-ში. აქედან წყალბადის წონასწორული პოტენციალი იქნება: $\varphi_{H_2}^0 = (2,3RT/F) \lg(a_{H^+}/P_{H_2}^{1/2})$, რადგან წყალბადის სტანდარტული პოტენციალი $\varphi_{H_2}^0 = 0$ და საბოლოოდ:

$$\varphi_{H_2} = -(2,3RT/F)(pH + 1/2 \lg P_{H_2}) \quad (7.1)$$

(7.1) განტოლებიდან გამომდინარეობს, რომ წყალბადის ელექტროდის პოტენციალის შემცირება შესაძლებელია pH-ის და P_{H_2} -ის გაზრდით, ამასთან 100-ჯერ ეფექტურია pH-ის ცვლილება.

ლითონურ ელექტროდზე წონასწორული რეაქცია:



რომელსაც შეესაბამება პოტენციალი:

$$\varphi_{\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{Z+}/\text{Me}}^0 + [(2,3RT/(zF))] \lg a_{\text{Me}^{Z+}} \quad (7.2)$$

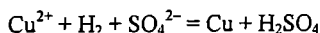
წონასწორობის დამყარებისას, როდესაც $\varphi_{\text{H}_2} = \varphi_{\text{Me}}$:

$$-(2,3RT/F)(\text{pH} + 1/2 \lg P_{\text{H}_2}) = \varphi_{\text{Me}^{Z+}/\text{Me}}^0 + [2,3RT/(zF)] \lg a_{\text{Me}^{Z+}}$$

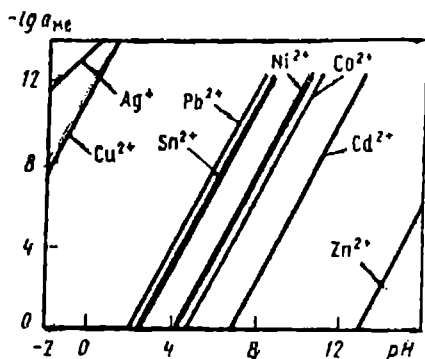
საიდანაც

$$\lg a_{\text{Me}^{Z+}} = -z\text{pH} - \frac{z}{2} \lg P_{\text{H}_2} - \frac{zF\varphi_{\text{Me}^{Z+}/\text{Me}}^0}{2.3(RT)} \quad (7.3)$$

ამ განტოლებით შესაძლებელია გამოთვლილი იქნას ლითონის მინიმალური (წონასწორობი) კონცენტრაცია ალდგენის პროცესის ბოლოს ხსნარის pH-ისაგან დამოკიდებულებით. ეს დამოკიდებულება $P_{\text{H}_2} = 0,1$ მმასკალ წნევაზე წარმოდგენილია ნახ. 7.1-ზე. ძლიერი მჟავა ხსნარებიდან შესაძლებელია გამოყოფილი იყოს მხოლოდ ელექტროდადებითი ლითონები, როგორიცაა სპილენძი, ვერცხლი და ოქრო. ლითონების ალდგენის შედეგად წარმოიქმნება მჟავა:



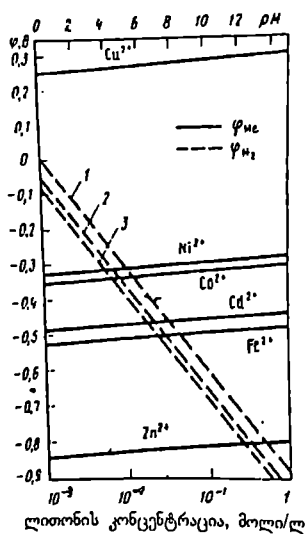
ამიტომ წყალბადზე უფრო ელექტროდადებითი ლითონების სრულად გამოსაყოფად საჭიროა გარკვეული pH-ის შენარჩუნება, რისთვისაც წარმოქმნილი მჟავას ტუტით განეიტრალებას ახდენენ.



ნახ. 7.1. წყალხსნარებიდან წყალბადით ლითონის იონის ალდგენისას ლითონების წონასწორობი აქტივობის ($-\lg a_{\text{Me}}$) დამოკიდებულება pH-ისაგან ($P_{\text{H}_2} = 0,1$ მმ, $t = 25^\circ\text{C}$).

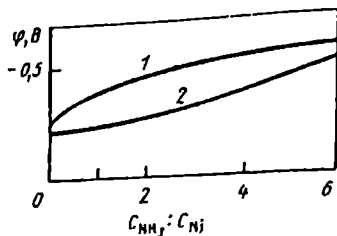
ნახ. 7.2-ზე ნაჩვენებია წყალბადის ელექტროდის პოტენციალის დამოკიდებულება pH-ისაგან წყალბადის სხვადასხვა წნევისას, აგრეთვე სულფატურ ხსნარებიდან ზოგიერთ ლითონთა პოტენციალის დამოკიდებულება კონცენტრაციისაგან [20]. ლითონის აღდგენა შესაძლებელია, თუ ლითონის პოტენციალის კონცენტრაციისაგან $\varphi_{Me} = f([Me^{2+}])$ დამოკიდებულების ხაზი მდებარეობს უფრო მაღლა, ვიდრე წყალბადის ხაზი - $\varphi_{H_2} = f(pH)$ ნახ. 7.1 და 7.2-დან ჩანს, რომ მძიმე ლითონები (Pb, Sn, Ni, Co, Cd) შეიძლება სრულად დაილექოს $pH = 4 \div 10$ ინტერვალში, მხოლოდ მათი ჰიდროქსიდების სახით. ის ლითონები (Cu, Ni, Co, Cd), რომლებიც წარმოქმნიან მდგრად ამიაკურ კომპლექსებს ასევე გამოიყოფიან ამიაკური ხსნარებიდან. ამიაკის თანაობისას ლითონის იონების კონცენტრაცია ძლიერ მცირდება და ამიტომ მათი ელექტროდული პოტენციალი უფრო ელექტროუარყოფითი ხდება. მიუხედავად ამისა, წყალბადით აღდგენა მაინც შესაძლებელია თუ ამიაკურ ხსნარში ლითონის პოტენციალი რჩება უფრო დადებითი ვიდრე წყალბადისა.

ნახ. 7.3-ზე ნაჩვენებია ნიკელის პოტენციალის ცვლილების მრუდი $Ni^{2+} - NH_3$ სისტემაში $C_{NH_3} : C_{Ni}$ კონცენტრაციების



ფარდობისაგან დამოკიდებულებით (მრუდი 2). როგორც ნახ. 7.3-დან ჩანს, ყველაზე მეტი სხვაობა წყალბადისა (1) და ნიკელის (2) პოტენციალთა მრუდებს შორის შეიმჩნევა $C_{NH_3} : C_{Ni} = 2 \div 2,5$ ფარდობის ფარგლებში. ამ შეფარდებას ინარჩუნებენ პრაქტიკაში ნიკელის გამოსაყოფად საწარმოო ხსნარიდან.

ნახ. 7.2 ზოგიერთი ლითონის პოტენციალის დამოკიდებულება მათი კონცენტრაციისაგან სულფატურ ხსნარში და წყალბადის პოტენციალის დამოკიდებულება pH-საგან და წნევისაგან, მკა: 1 - 0,1; 2 - 10; 3 - 100



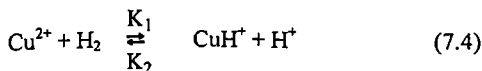
ნახ. 7.3. წყალბადის (1) და ნიკელის (2) პოტენციალთა ცვლილება Ni^{2+} NH_3 სისტემაში

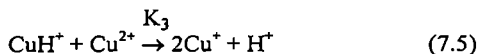
7.2 წყალბადით აღდგენის მექანიზმი და კინეტიკა

ზემოთ აღნიშნული თერმოდინამიკური მონაცემებიდან გამომდინარეობს, რომ Cu, Ni, Co, Cd ლითონების აღდგენა წყალბადით შესაძლებელია 0,1 მპა წნევის პირობებში, მაგრამ პროცესის კინეტიკიდან გამომდინარე პრაქტიკულად ეს შეუძლებელია.

ლითონების წყალბადით აღდგენის პირველ სტადიას წარმოადგენს მყარი ფაზის ჩანასახის ჰომოგენური წარმოქმნა, მაგრამ ეს ყოველთვის ვერ ხერხდება ენერგეტიკული დაბრკოლების გამო, რომელიც გამოწვეულია წყალბადის მოლეკულების დისოციაციის მაღალი ენერგიით (425 კჯ/მოლ). კოლოიდური გრაფიტისა და მყარი კატალიზატორების – Ni, Co, Fe, Pd, Pt გამოყენებით აღდგენის რეაქციის აქტივაციის ენერგია მნიშვნელოვნად კლებულობს. ამ შემთხვევაში წარმოებს ჰეტეროგენული ჩანასახების წარმოქმნა და პროცესის სიჩქარე დამოკიდებულია მყარი ფაზის ზედაპირისაგან. წყალბადით აღდგენის მექანიზმი და რეაქციის რაოდენობრივი დამოკიდებულებები განხილულია ქვემოთ სპილენძის, ნიკელისა და კობალტის მაგალითებზე.

მჟავა ხსნარებში სპილენძი (II)–ის იონები სწრაფად რეაგირებენ გახსნილ წყალბადთან. ამიტომ არ არის საჭირო კატალიზატორის შეყვანა, რადგან დალექვის სიჩქარე არ არის დამოკიდებული მყარი ფაზის ზედაპირზე. სავარაუდოთ პროცესი მიმდინარეობს შემდეგი სტადიებით:





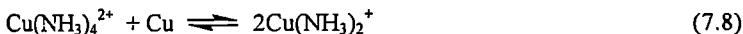
ამ სტეპის მიხედვით სპილენძი გამოიყოფა Cu^+ – იონების დისპროპორციონირების რეაქციის – (7.6) შედეგად, რომელიც სწრაფად მიმდინარეობს. პროცესის სიჩქარე განპირობებულია (7.4) და (7.5) სტადიებით.

აღდგენის კინეტიკა გამოიხატება შემდეგი განტოლებებით:

$$-\frac{d[\text{Cu}^{2+}]}{d\tau} = \frac{K_1 P_{\text{H}_2} [\text{Cu}^{2+}]^2}{[\text{Cu}^{2+}] + (K_2 / K_3) [\text{H}^+]} \quad (7.7)$$

ნატრიუმის სულფატის დანამატი გადახრის რეაქციის წონასწორობას აღდგენის მიმართულებით. სავარაუდოდ, ეს აიხსნება წყალბადის იონების შებოჭვით HSO_4^- – ის სუსტად დისოცირებული იონების წარმოქმნით.

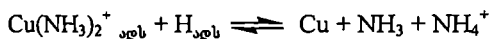
სპილენძის გამოლექვის სიჩქარე ამიაკური ხსნარებიდან იზრდება დისპერსიული სპილენძის რაოდენობის გაზრდით სუსპენზიაში. ამასთან, დალექვასთან ერთად უწყვეტად მიმდინარეობს ახალი ჩანასახების წარმოქმნა, ე.ი. ადგილი აქვს ჩანასახების წარმოქმნის პეტეროგენულ და პომოგენურ მექანიზმს.



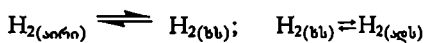
(7.9)–ის რეაქციის სიჩქარე, რომელიც განაპირობებს მთლიანი პროცესის სიჩქარეს, არ არის დამოკიდებული $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ – იონების კონცენტრაციაზე და პროპორციულია გამოლექილი სპილენძის საერთო ზედაპირისა და წყალბადის წნევისა 0,5 ხარისხით:

$$-dC_{\text{Cu}} / d\tau = K S P_{\text{H}_2}^{0,5}$$

0,5 ხარისხი აიხსნება იმით, რომ კინეტიკურად განმსაზღვრელ (7.9)–სტადიაში წყალბადი აღსორბირებულია ატომურ მდგომარეობაში:



ზედაპირზე ატომური წყალბადის კონცენტრაცია განისაზღვრება მიმდევრულად მიმდინარე პროცესების წონასწორობით:



ნიკელისა და კობალტის აღდგენა. ნიკელისა და კობალტის სრული გამოყ-
ოფა შესაძლებელია $\text{pH} > 4$ -ზე (ნახ. 7.1), ამიტომ ამ ლითონების გამოლექვას
აწარმოებენ ამიაკური კომპლექსების შემცველი ხსნარებიდან. პომოგენური ჩა-
ნასახების შენელებული წარმოქმნის გამო ხსნარში შეჰყავთ ზელოგენური ჩა-
ნასახები – ლითონური ნიკელის ფხვნილი. პროცესი ავტოკატალიზური ხასი-
ათისაა: გამოყოფილი ლითონი აჩქარებს რეაქციის შემდგომ განვითარებას. შე-
დარებით ადვილად აღდგებიან $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ და $\text{Co}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ იონები, რადგან
მაქსიმალური გამოლექვის სიჩქარე შეიმჩნევა თანაფარდობისას $C_{\text{NH}_3} : C_{\text{Me}} = 2:1$.
ამას შეესაბამება წყალბადისა და ნიკელის პოტენციალთა მაქსიმალური სხვაობა
(ნახ. 7.3).

ნიკელისა და კობალტის აღდგენა მიმდინარეობს რამდენიმე თანამიმ-
დევრული სტადიით: 1. წყალბადის გახსნა ხსნარში (სწრაფი სტადია); 2.
წყალბადის ტრანსპორტი ზედაპირისკენ (სიჩქარე დამოკიდებულია მორევის ინ-
ტენსიურობაზე); 3. წყალბადის აქტივაციური აღსორბცია ლითონის ზედაპირზე
(სწრაფი სტადია); 4. ზედაპირზე სორბირებული კომპლექსური ლითონის იონე-
ბის წყალბადით აღდგენა (ნელი სტადია); 5. რეაქციის პროდუქტების გაყვანა
ხსნარის მოცულობაში (სწრაფი სტადია).

აღდგენის კანონზომიერებანი შესწავლილია ნიკელის მაგალითზე წყალ-
ბადის 0,1 – 3,5-მდე მკა წნევისა და 150⁰–250⁰ ტემპერატურის ინტერვალში.

ინტენსიური მორევისას ($\text{Re} = 18000 - 20000$), როდესაც გამორიცხულია
გარედიფუზიური დამუხრუჭება, აღდგენის სიჩქარე აღიწერება პირველი რიგის
განტოლებით ნიკელის კონცენტრაციის მიხედვით (წყალბადის მუდმივი წნევი-
სას): $C_r = C_0 \exp(-K'\tau)$. ნიკელის აღდგენის სიჩქარისათვის გ. ღობროზოტოვის
მიერ შემოთავაზებულია ზოგადი სახის კინეტიკური განტოლება:

$$-dC_{\text{Ni}}/d\tau = KSC_{\text{Ni}^{2+}} + p_{\text{H}_2}^{0.5} \exp[-E/RT] \quad (7.10)$$

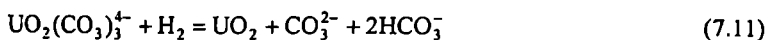
სადაც K არის რეაქციის სიჩქარის აბსოლუტური კონსტანტა, $\text{სთ}^{-1}\text{კგ}^{-0.5}\text{მ}^{-2}$;
 S – ზედაპირი, მ^2 ; E – აქტივაციის ენერგია (74 კჯ/მოლი).

სპილენძის ანალოგიურად (7.10) ნიკელის შემთხვევაშიაც რეაქციის რიგი წყალბადის მიმართ უდრის 0,5-ს, ვინაიდან აღსორბირებული წყალბადი რეაგირებს ატომური ფორმით: $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+} + 2\text{H}_{\text{აღ}} \rightleftharpoons \text{Ni} + 2\text{NH}_4^+$

რეაქციის პირობების რეგულირებით შესაძლებელია ნიკელისა და კობალტის სელექტიური გამოყოფა ამიაკური ხსნარებიდან, რომლებიც შეიცავენ ამონიუმის სულფატს (ამიაკატების ჰიდროლიზის თავიდან ასაცილებლად). ასე მაგ. ხსნარიდან, რომელიც შეიცავს 50 გ/ლ Co გამოილექება ~ 99,5% ნიკელი, კობალტის უმნიშვნელო გამოყოფით. ფილტრატში კი Co : Ni შეფარდება იზრდება 50 1-მდე და შემდეგ მისგან გამოყოფენ კობალტს pH ~ 4,5-ზე. ეს მეთოდი ხასიათდება მაღალი ინტენსივობით.

7.3 მცირედხსნადი დაბალვალენტიანი ოქსიდების გამოყოფა

ზოგიერთი ლითონის წყალბადით აღდგენა ხდება მცირედხსნად დაბალვალენტთან ოქსიდამდე. მაგალითად ურანილ-სამკარბონატ-ვანადატ-და მოლიბდე-ნატ-ონები აღდგებიან რეაქციებით:



(7.11) და (7.12) რეაქცია საკმაოდ მაღალი სიჩქარით მიმდინარეობს კატალიზატორის - ნიკელის ფხვნილის - თანაობისას. ამ პროცესების სიჩქარე შემდეგი განტოლებით გამოიხატება:

$$-d[\text{U}_3\text{O}_8]/dt = K_1 S_{\text{Ni}} P_{\text{H}_2} \exp(-4930/T) \quad (7.14)$$

$$-d[\text{V}]/dt = K_2 S_{\text{Ni}} \cdot P_{\text{H}_2}^{0.5} \exp(-3950/T) \quad (7.15)$$

სადაც $[\text{U}_3\text{O}_8]$ და $[\text{V}]$ არის ურანის (U_3O_8 -ზე გადათვლით) და ვანადიუმის კონცენტრაციები ხსნარში, გ/ლ; S_{Ni} - ნიკელის კატალიზატორის ზედაპირის, ფართი სმ²/ლ.

$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ – იონის აღდგენას აწარმოებენ წყალბადის 1,3 მპა-ს წნევისას 150°C ტემპერატურაზე. პროცესის უპირატესობაა – მაღალი სიჩქარე, რეაგენტების მცირე ხარჯი და მაღალი ამოღების ხარისხი.

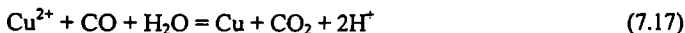
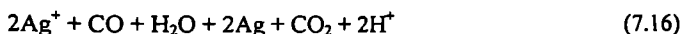
MoO_4^{2-} – იონის აღდგენა საკმარისი სიჩქარით მიღის $\text{pH} = 2$ -ზე; 200°C ტემპერატურაზე და ~ 4 – 6 მპა წნევაზე. მოლიბდენის ფხვნილის დამატებისას აღდგენის სიჩქარე მატულობს კრისტალიზაციის ცენტრების (ჩანასახების) წარმოქმნის გამო, შემდეგი რეაქციით:



დაბალ ვალენტიანი ოქსიდების გამოყოფა წყალბადით სრულად წარმოებს ღარიბი ხსნარებიდანაც.

7.4 აღდგენა სხვადასხვა აირებით

აღდგენა ნახშირბადის ოქსიდით. ვერცხლისა და სპილენძის აღდგენა CO – თი შესწავლილია სულფატური ხსნარებიდან [20]. აღდგენის ჯამური რეაქციაა:

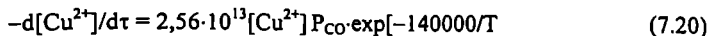


CO –ს აღდგენითი უნარი შემდეგი რეაქციის ჯიბსის ენერგიის ცვლილებაზეა დამოკიდებული: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{H}^+$ (7.18)

რეაქციის სიჩქარე და წონასწორობა დამოკიდებულია ხსნარის pH -ზე. დადგენილია, რომ ვერცხლის გამოლექვის სიჩქარე მატულობს ხსნარში 5% ამონიუმის აცეტატის ბუფერის დამატებით. ვერცხლის გამოლექვის სიჩქარე გამოიხატება განტოლებით: $-d[\text{Ag}^+]/dt = K[\text{Ag}^+]^2 P_{\text{CO}} \exp[-E/(RT)]$ (7.19)

რეაქციის აქტივაციის ენერგია უბუფეროდ ტოლია 59 კჯ/მოლ, ხოლო ბუფერით – $38,9$ კჯ/მოლ; $K = 12,8 \cdot 10^5$ და $6,02 \cdot 10^4$ შესაბამისად.

სპილენძის გამოყოფის სიჩქარეა:



($E = 140$ კჯ/მოლი)

Ag^+ და Cu^{2+} აღდგენის სიჩქარე ნახშირბადის ოქსიდით ნაკლებია ვიდრე წყალბადით, ამასთან CO ტოქსიკურია.

7.5 აღდგენა გოგირდოვანი აირით

სპილენძის (II) იონების აღდგენა გოგირდის ანჰიდრიდით დამოკიდებულია Cu^{2+}/Cu -ის პოტენციალის შეფარდებისა $\text{SO}_2 / \text{SO}_4^{2-}$ -ისა და $\text{SO}_2 / \text{HSO}_4^-$ - ის პოტენციალებთან. ჟანგვა-აღდგენითი რეაქციებისათვის:

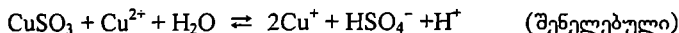
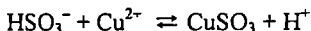
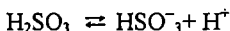
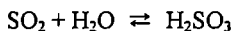


$$E = 0,1134 + 0,0295 \lg([\text{HSO}_4^-] / P_{\text{SO}_2}) - 0,0886 \text{pH} \quad (7.22)$$



$$E = 0,1697 + 0,0295 \lg([\text{SO}_4^{2-}] / P_{\text{SO}_2}) - 0,1182 \text{pH} \quad (7.24)$$

აღდგენა უნდა წარმოებდეს მუავა გარემოში ($\text{pH} = 0 \div 2$), ვინაიდან $\text{pH} = 3 - 5$ ფარგლებში სპილენძთან ერთად გამოიყოფა სპილენძის ოქსიდი, რომლის აღდგენა რთულდება კინეტიკური მიზეზით. აღდგენა მიმდინარეობს შემდეგი სტადიებით:



პროცესის მაკონტროლირებელ შენელებულ სტადიას წარმოადგენს ერთფა-
ლენტიანი სპილენძის იონის წარმოქმნის რეაქცია. აქტივაციის ენერგიის
მაღალი მნიშვნელობა (66 კჯ/მოლი) და ის, რომ რეაქციის სიჩქარე არ არის
დამოკიდებული მორევის ინტენსივობაზე მოწმობს, რომ პროცესი კინეტიკურ
არეში მიმდინარეობს. სპილენძის ჩანასახების წარმოქმნა დისპროპორციონირების
რეაქციის მიხედვით მიმდინარეობს საკმაოდ სწრაფად. სხვადასხვა აირებით
აღდგენის პროცესების შედარება მოწმობს, რომ წყალბადი ყველაზე ეფექტური
აღმდგენელია.

მე-7 თავის კითხვები და ამოცანები

1. გაითვალეთ, რომელ ნარჩენ კონცენტრაციამდე შეიძლება გამოიყოს კალა SnSO_4 ხსნარიდან წყალბადით აღდგენისას 10 ატმ. წნევისა, $\text{pH}=3$ და $t=25^\circ\text{C}$ დროს.

პასუხი: $\text{Sn}-4,16 \cdot 10^{-3}$ მოლი/ლ კონცენტრაციამდე.

2. ცერუმიის (IV) ნიტრატი აღდგება წყალბადით ნიტრატულ ხსნარში რეაქციით: $\text{Ce}^{4+} + 1/2\text{H}_2 = \text{Ce}^{3+} + \text{H}^+$

გაითვალეთ ჯიბის ენერგიის ცვლილება $\text{pH} = 1$ და $\text{pH} = -0,5$ -ზე თუ აღდგენის ბოლოს კონცენტრაციების შეფარდება $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ უდრის 100, $t=50^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2}=5$ ატმ. სტანდარტული პოტენციალი $\varphi_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = +1,6$ ვ.

პასუხი: $\text{pH}=1$ -ზე $\Delta G = -153,4$ კჯ/მოლი, $\text{pH} = -0,5$ -ზე $\Delta G = -144,1$ კჯ/მოლი.

3. შესაძლებელია თუ არა გამოიყოს $\text{pH} = 10$ -ზე ამიაკის ხსნარიდან კადმიუმში წყალბადით აღდგენისას 10 ატმ. წნევის პირობებში? კონცენტრაცია $\text{Cd}^{2+} = 0,01$ მოლი/ლ, $\text{NH}_3 = 1$ მოლი/ლ, კადმიუმის ამიაკური კომპლექსის მდგრადობის მუდმივა $\beta_{\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}} = 10^{7,12}$;

პასუხი: $\varphi_{\text{H}_2} = -0,558$ ვ; $\varphi_{\text{Cd}} = -0,66$ ვ. რადგან $\varphi_{\text{H}_2} > \varphi_{\text{Cd}}$, ამიტომ კადმიუმის გამოლეკვა შეუძლებელია.

4. ნიკელის სულფატურ-ამიაკური ხსნარიდან წყალბადით აღდგენის კინეტიკის შესწავლისას მიღებულია შემდეგი მონაცენები:

ა) 200°C -ზე სიჩქარის მუდმივას დამოკიდებულება წყალბადის წნევისაგან

P_{H_2} , ატმ	4	16	26	36
K , სთ ⁻¹	0,69	1,41	1,89	2,18

K , სთ⁻¹

ბ) სიჩქარის მუდმივას დამოკიდებულება ტემპერატურისაგან $P_{\text{H}_2} = 21$ ატმ. დროს:

t°, C	150	175	200	225	250
$\lg K$, სთ ⁻¹	-0,8	-0,35	0,17	0,5	0,85

$\lg K$, სთ⁻¹

გაითვალეთ კინეტიკური პარამეტრები (E , n_{H_2}) გამოიყვანეთ სიჩქარის განტოლება, გააკეთეთ დასკვნა პროცესის მაღლიმიტირებელი სტადიის შესახებ. რიგი ნიკელის კონცენტრაციის მიხედვით რიგი ტოლია 1,0.

პასუხი: რიგი წყალბადის მიმართ - 0,5, $E = 68,8$ კჯ/მოლ. (გრაფიკული მეთოდით)

მცირედ ხსნად ნივთიერებებს მიეკუთვნებიან:

1. ჰიდროქსიდები და ფუძე მარილები;
2. სულფიდები;
3. არაორგანული მჟავების მარილები;
4. ორგანული მჟავების მარილები;

8.1 ხსნადობის მუდმივას მცნება

ხსნადობის მუდმივა – L არის მცირედ ხსნად ნივთიერებასა და ხსნარს შორის წონასწორობის ძირითადი რაოდენობრივი თერმოდინამიკური მახასიათებელი.

წონასწორობის პირობებში მუდმივ ტემპერატურაზე $L = a^m_{Me} \cdot a^n_A$, სადაც a^m_{Me} და a^n_A არის $Me_m A_n$ მყარი მარილის იონთა აქტივობები ხსნარში. რადგან $a = \gamma C$, ხოლო მცირედხსნადი მარილისათვის $\gamma_m \approx \gamma_n \approx 1$, ამიტომ შეიძლება დაიწეროს:

$$L = [C_{Me}]^m \cdot [C_A]^n \quad (8.1)$$

ანუ, მცირედხსნადი მარილებისათვის ხსნადობის ნამრავლი ტოლია ხსნარში იონთა წონასწორობის კონცენტრაციების ნამრავლისა. ეს ნიშნავს, რომ როცა $L > C^m_{Me} \cdot C^n_A$ ადგილი აქვს მარილის გახსნას, როცა $L < C^m_{Me} \cdot C^n_A$ – მარილის გამოლექვას და, რომ ხსნარში წონასწორობა არ არის დამყარებული.

L ძალიან მცირე სიდიდეა, ამიტომ ხშირად მას ცვლიან pL მაჩვენებლით, რომელიც (pH მაჩვენებლის ანალოგიურად) წარმოადგენს ხსნადობის ნამრავლის ლოგარითმს შებრუნებული ნიშნით: $pL = -\lg L = -(\lg a_{Me} + n \lg a_A)$

თუ $Me_m A_n$ მარილის ხსნადობას ავლნიშნავთ S -ით, მაშინ წონასწორობის კონცენტრაციები $[Me]$ და $[A]$ ტოლი იქნება mS და nS , საიდანაც

$$L = [Me]^m [A]^n = (mS)^m (nS)^n = m^m n^n \cdot S^{m+n} \quad S^{m+n} = L / m^m \cdot n^n$$

$$S = \sqrt[m+n]{L / m^m \cdot n^n} \quad (8.2)$$

ერთსახელა იონების მაღალი კონცენტრაციის დროს, (რომელიც განპირობებულია მარილის ხსნადობით) ანუ, როცა $C_{Me} \gg mS$, მისი კონცენტრაცია შეიძლება ვუგულებულებყოფო და

$$S \approx \sqrt[n]{L / C^m_{Me} \cdot n^n} \quad (8.3)$$

8.2 მარილების ხსნადობაზე მოქმედი ფაქტორები

ხსნადობის გამოთვლა წინა პარაგრაფში მოტანილი (8,2) და (8.3) ფორმულებით შესაძლებელია მხოლოდ იმ შემთხვევაში, როდესაც დასალექი ნივთიერება ძლიერი ელექტროლიტია, რადგან ყველა სხვა შემთხვევაში ხსნადობა დამოკიდებულია მრავალ ფაქტორზე.

8.2.1. ხსნარის იონური ძალის გავლენა

ცნობილია, რომ ხსნარის იონური ძალა მოქმედებს იონის აქტივობაზე. ძნელად ხსნადი მარილის ხსნადობაზე ყველაზე მეტად გავლენას ახდენს ნეიტრალური მარილი, რომელიც არ შეიცავს მრავალმუხტიან იონს. ამ შემთხვევაში ელექტროლიტის იონური ძალა მაღალია, რაც იწვევს აქტივობის კოეფიციენტების შემცირებას, ზოლო მარილის ხსნადობა იკლებს. [2]

განვიხილოთ შემთხვევა, როდესაც ძნელადხსნადი მარილი $Me_m.A_n$ იხსნება ისეთ ხსნარებში, რომლებიც შეიცავენ ძლიერ ელექტროლიტებს სხვადასხვა ნეიტრალური მარილის სახით და ეს ნეიტრალური მარილები არ შეიცავენ საერთო იონს მცირედხსნად მარილთან. ამ შემთხვევაში შეიძლება დავწეროთ შესაბამისი განტოლებები:

$$I \text{ ხსნარისათვის } L = m^m n^n S_I^{(m+n)} (\gamma_{Me})_I^m (\gamma_A)_I^n$$

$$II \text{ ხსნარისათვის } L = m^m n^n S_{II}^{(m+n)} (\gamma_{Me})_{II}^m (\gamma_A)_{II}^n$$

$$აქედან S_I/S_{II} = [(\gamma_{Me})_{II}^m (\gamma_A)_{II}^n / (\gamma_{Me})_I^m (\gamma_A)_I^n]^{1/(m+n)} = (\gamma_{\pm})_{II} / (\gamma_{\pm})_I \quad (8.4)$$

ამრიგად არაერთსახელა იონის არსებობის დროს მცირედხსნადი მარილის ხსნადობა ნებისმიერ ხსნარში მარილის იონების საშუალო აქტივობის კოეფიციენტის უკუპროპორციულია.

8.2.2. ხსნარის pH-ის გავლენა

სუსტი მჟავას მარილების ხსნადობა ჩვეულებრივ იზრდება ხსნარში წყალბად-იონების კონცენტრაციის გაზრდისას. მჟავას კონცენტრაცია ხსნარში განისაზღვრება წყალბად-იონების რაოდენობით, ამიტომ ანიონის ჰიდროლიზის დროს წარმოქმნილი სუსტი მჟავას არადისოცირებული მოლეკულები შეიძლება მხედველობაში არ იყოს მიღებული. თუ გვაქვს MeA_n მცირედ დისოცირებული მარილი, ის დისოცირებს $MeA_n \leftrightarrow Me^{n+} + nA^-$, ზოლო $L = [Me^{n+}][A^-]^n$. სუსტი მჟავას $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$ დისოციაციის კონსტანტა კი ტოლია

$$Kg = [H^+][A^-]/[HA] \quad (8.5)$$

თუ A -ს საერთო კონცენტრაციას ხსნარში ავლნიშნავთ C_A , მაშინ ის ტოლი იქნება $C_A=[A^-]+[HA]$, თუ თავისუფალ მდგომარეობაში მყოფ (არადისოცირებულ) A -ს წილს ავლნიშნავთ α_1 -ით, მაშინ $[A^-]=\alpha_1 C_A$ და

$$L=[Me^{n+}][A^-]^n=[Me^{n+}] \alpha_1^n C_A^n \quad (8.6)$$

თუ α_1 -ს გამოვსახავთ $[H^+]$ -ის კონცენტრაციითა და K_g დისოციაციის კონსტანტით შესაბამისი ჩასმებით მიიღება:

$$\alpha_1=[A^-]/([A^-]+[HA]); \quad [A^-]=K_g[HA]/[H^+]$$

$$\alpha_1=K_g [HA]/\{[H^+](K_g[HA]/[H^+]+[HA])\}=K_g/(K_g+[H^+]) \quad (8.7)$$

K_g და $[H^+]$ კონცენტრაციით გამოსახული ხსნადობის ნამრავლი კი ასე გამოიყურება:

$$L=[Me^{n+}]K_g/(K_g+[H^+])^n C_A^n \quad (8.8)$$

ეს ფორმულა შეიძლება გამოყენებულ იქნას სუსტი ერთფუძიანი მჟავა მარილის ხსნადობის გამოსათვლელად წყალბად იონების მოცემული კონცენტრაციისათვის. (მაგალითები იხ. [1,2]-ში).

8.2.3 ანიონის ჰიდროლიზის გავლენა

სუსტი მჟავას მარილის, მაგ. MeA -ს წყალში ხსნადობაზე მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს ანიონის ჰიდროლიზი. ამ შემთხვევაში მხედველობაში უნდა იქნას მიღებული შემდეგი წონასწორობები:



სადაც K_g -მჟავას დისოციაციის კონსტანტა; K_w - წყლის იონური ნამრავლი, რომელიც ტოლია $\sim 10^{-14}$.

$$C_A=[A^-]+[HA] \quad \text{და} \quad [A^-]=\alpha C_A \quad (8.11)$$

α -ს განსაზღვრისათვის საჭიროა წინა 3 განტოლებას (8.9) – (8.11) დამატოს – მეოთხე ელექტრონეიტრალობის პირობა:

$$[H^+]+[Me^+]=[OH^-]+[A^-]$$

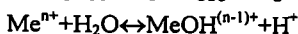
ამრიგად გვაქვს ოთხი განტოლება ოთხი უცნობით, რომლებიდანაც განვსაზღვრავთ კონცენტრაციას $C_A=[Me]=S$.

მრავალმუხტიანი იონის ჰიდროლიზის დროს, როდესაც შესაძლებელია ორი და მრავალსაფეხურიანი ჰიდროლიზი, ამოცანა რთულდება, მაგრამ ხშირ შემთხვევაში შესაძლებელია გასამარტივებელი დაშვებები. მაგ., ძალიან მაღალი იონური ნამრავლის შემთხვევაში ანიონის ჰიდროლიზის შედეგად OH^- იონების რაოდენობა მეტია წყალში მათ კონცენტრაციაზე (10^{-7} მოლ/ლ). თუ ამ მნიშვნელობას მივიღებთ, α_1 -ს გამოთვლა შესაძლებელია (8.7) განტოლებით.

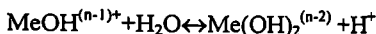
8.2.4. კათიონის ჰიდროლიზის გავლენა

ნეიტრალურ და ტუტე გარემოში ზოგი ლითონის კათიონი განიცდის ჰიდროლიზს, რაც გავლენას ახდენს ნალექის ხსნადობაზე.

უმარტივეს შემთხვევაში კათიონების ჰიდროლიზი მიმდინარეობს სქემით:



$$K_1 = [\text{MeOH}^{(n-1)+}][\text{H}^+]/[\text{Me}^{n+}] \quad (8.12)$$



$$K_2 = [\text{Me(OH)}_2^{(n-2)+}][\text{H}^+]/[\text{MeOH}^{(n-1)+}] \quad (8.13)$$

და ა.შ.

ლითონის საერთო კონცენტრაცია

$$C_{\text{Me}} = [\text{Me}^{n+}] + [\text{MeOH}^{(n-1)+}] + [\text{Me(OH)}_2^{(n-2)+}] + \dots \quad (8.14)$$

MeA_n ტიპის ნაერთისათვის ხსნადობის ნამრავლი $L = [A]^n C_{\text{Me}} \alpha$, სადაც α არის ლითონის წილი მის საერთო შემცველობიდან ხსნარში. ის განისაზღვრება განტოლებით: $\alpha = [\text{Me}^{n+}] / [\text{Me}^{n+}] + [\text{MeOH}^{(n-1)+}] + [\text{Me(OH)}_2^{(n-2)+}] + \dots$ (8.15)

თუ კონცენტრაციებს გამოვსახავთ $[\text{H}^+]$ -ით და შესაბამისი ჰიდროლიზის კონსტანტებით, მივიღებთ:

$$\alpha = [\text{H}^+]^n / [\text{H}^+]^n + K_1[\text{H}^+]^{n-1} + K_1K_2[\text{H}^+]^{n-2} + \dots K_1K_2 \dots K_n \quad (8.16)$$

სადაც $K_1, K_2 \dots K_n$ – ჰიდროქსოკათიონების საფეხურებიანი ჰიდროლიზის კონსტანტებია. MeAn მარილის შემთხვევაში:

$$C_{\text{Me}} = S; \quad [A] = nS; \quad \text{აქედან კი } L = (nS)^n S \alpha \text{ და } S = \sqrt[n]{L/(n^n \alpha)}$$

მზედველობაში უნდა იქნას მიღებული, რომ კათიონის ჰიდროლიზი, განსაკუთრებით კი მრავალმუხტიანი კათიონებისა, არ მიმდინარეობს მარტივი სქემით. ასე, Fe^{3+} , გარდა FeOH^{2+} და Fe(OH)_2^+ -ისა წარმოქმნიან პოლიბირთვულ იონებს – $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ და სხვ; Al^{3+} კიდევ უფრო რთულ იონებს წარმოქმნის $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}_3(\text{OH})_6^{3+}$, $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}^{7+}$; რთული შემთხვევის ანგარიში ქვემოთ ნაჩვენებია Zn(OH)_2 -ის მაგალითზე.

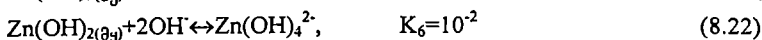
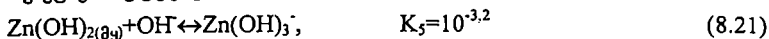
ნეიტრალურ და სუსტ ტუტე გარემოში ადგილი აქვს შემდეგ წონასწორობებს:



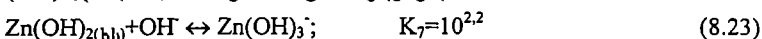
(8.18) და (8.19) –ის შეჯამებით ვღებულობთ:



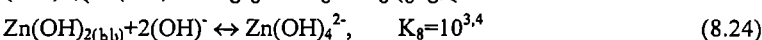
რეაქციები ტუტე გარემოში:



(8.21) და (8.19) -ის კომბინაციით ვღებულობთ:



(8.22) და (8.19) -ის გაერთიანებით ვღებულობთ:



ხსნარში თუთიის საერთო კონცენტრაცია:

$$C_{\text{Zn}} = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{Zn(OH)}^+] + [\text{Zn(OH)}_2] + [\text{Zn(OH)}_3^-] + [\text{Zn(OH)}_4^{2-}]$$

მოლანილი განტოლებების კომბინაციით იონების კონცენტრაციები შეიძლება გამოვსახოთ შესაბამისი ჰიდროქსო-იონების წარმოქმნის კონსტანტებითა და H^+ -იონების კონცენტრაციით.

(8.18) და (8.20) განტოლებების თანახმად: $\text{Zn(OH)}_2(\text{ხს}) = \text{const} = 10^{-5.4}$

(8.18)-განტოლების თანახმად:

$$[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Zn(OH)}_2(\text{ხს})] K_2 / [\text{OH}^-]^2 = 10^{-5.4} 10^{-11.6} [\text{H}^+]^2 / [10^{-14}]^2 = [10^{11}] [\text{H}^+]^2$$

(8.17) განტოლებიდან ვღებულობთ:

$$[\text{ZnOH}^+] = K_1 [\text{Zn}^{2+}] / [\text{H}^+] = 10^{-5.7} 10^{11} [\text{H}^+]^2 / [\text{H}^+] = 10^{5.3} [\text{H}^+]$$

$$(8.21) \text{ განტოლებიდან: } [\text{Zn(OH)}_3^-] = K_5 \cdot 10^{-14} / [\text{H}^+] = 10^{-3.2} \cdot 10^{-14} / [\text{H}^+] = 10^{-17.2} / [\text{H}^+]$$

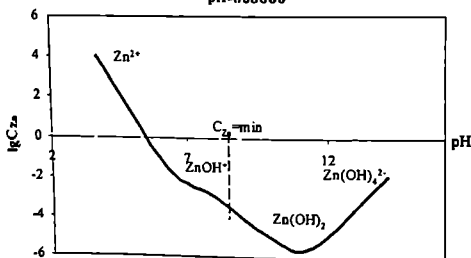
$$(8.22) \text{ განტოლებიდან: } [\text{Zn(OH)}_4^{2-}] = K_6 \cdot (10^{-14})^2 / [\text{H}^+]^2 = 10^{-2} \cdot 10^{-28} / [\text{H}^+]^2 = 10^{-30} / [\text{H}^+]^2$$

შეკრება გვაძლევს ხსნარში თუთიის საერთო კონცენტრაციას:

$$C_{\text{Zn}} = 10^{11} [\text{H}^+]^2 + 10^{5.3} [\text{H}^+] + 10^{-5.4} + 10^{-17.2} / [\text{H}^+] + 10^{-30} / [\text{H}^+]^2$$

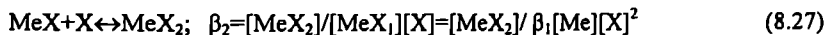
ეს განტოლება გვაძლევს საშუალებას ავაგოთ ხსნარში თუთიის საერთო კონცენტრაციის pH-ისაგან დამოკიდებულების გრაფიკი (ნახ.8.1)

ნახ. 8.1. თუთიის კონცენტრაციის დამოკიდებულება
pH-ისაგან



8.2.5. გარეშე კომპლექსწარმოქმნელი ლიგანდების გაულება

კომპლექსწარმოქმნელი ლიგანდების (NH_3 , F^- , CN^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, და სხვ) გაულება MeA მცირედხსნადი მარილის ხსნალობაზე დამოკიდებული იქნება კათიონის კომპლექსში შეგების შესაბამის ხარისხზე – MeX , $\text{MeX}_2 \dots \text{MeX}_n$, ამიტომ საჭირო იქნება შემდეგი წონასწორობების მხედველობაში მიღება:



სადაც $\beta_1, \beta_2 \dots \beta_n$ კომპლექსების საფეხურებრივი მდგრადობის კონსტანტებია. ზოგიერთი ლითონის კომპლექსის მდგრადობის კონსტანტის მნიშვნელობა მოცემულია ცხრილში 8.1.

ცხრილი 8.1. ზოგიერთი კომპლექსანერტის მდგრადობის ($\lg \beta$) კონსტანტები

კომპლექსის შემცველობა	Au^+	Ag^+	Cd^{2+}	Co^{2+}	Co^{3+}	Cu^+	Cu^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Mn^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$\text{Me}(\text{NH}_3)$	-	3,2	2,65	2,11	-	6,18	4,15	1,14	-	0,5	2,79	2,37
$\text{Me}(\text{NH}_3)_2$	-	3,83	2,10	1,63	-	4,69	3,50	0,8	-	-	2,24	2,44
$\text{Me}(\text{NH}_3)_3$	-	-	1,44	1,05	-	-	2,89	-	-	-	1,73	2,50
$\text{Me}(\text{NH}_3)_4$	-	-	0,93	0,76	-	-	2,13	-	-	-	1,19	2,15
$\text{Me}(\text{NH}_3)_5$	-	-	-0,32	0,18	-	-	-0,5	-	-	-	0,75	-
$\text{Me}(\text{NH}_3)_6$	-	-	-1,66	-0,62	32,5*	-	-	-	-	-	0,03	-
$\text{Me}(\text{CN})$	-	-	5,54	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\text{Me}(\text{CN})_2$	38,3*	21,1*	5,06	-	-	24,0*	-	-	-	-	-	-
$\text{Me}(\text{CN})_3$	-	0,95	4,70	-	-	4,59	-	-	-	-	-	-
$\text{Me}(\text{CN})_4$	-	-0,5	3,55	-	-	1,7	-	-	-	-	-	16,89*
$\text{Me}(\text{CN})_6$	-	-	-	-	-	-	-	35*	42*	-	-	-
$\text{Me}(\text{ЭДТА})^{**}$	-	-	16,48	16,10	-	-	18,86	14,45	25,1	13,47	18,45	16,58
$\text{Me}(\text{CNS})$	-	-	1,04	-0,04	-	-	-	-	2,06	-	1,18	1,62
$\text{Me}(\text{CNS})_2$	23*	7,57*	0,71	-0,66	-	-	-	-	1,3	-	0,46	-
$\text{Me}(\text{CNS})_3$	-	2,51	-0,97	0,7	-	-	-	-	-	-	0,17	-
$\text{Me}(\text{CNS})_4$	-	1,0	1,0	2,30	-	-	-	-	-	-	-	-
$\text{Me}(\text{CNS})_6$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

*ჯამური კონსტანტებია – $\lg \beta_{\Sigma}$ ** ЭДТА – ეთილენდიამინტეტრაამარმეა

თუ შემოვიღებთ აღნიშვნებს: C_X – X ლიგანდის ჯამური (საწყისი) კონცენტრაცია; $[X]$ – თავისუფალი ლიგანდის კონცენტრაცია; C_{Me} – ლითონის საერთო კონცენტრაცია ხსნარში; $[A]$ – ანიონის კონცენტრაცია ხსნარში, ($[A] = C_{Me} = S$); $[Me]$ – თავისუფალი (კომპლექსში შეუბმელი) ლითონის იონების კონცენტრაცია, $[Me] = L/A = L/C_{Me}$.

ლითონის საერთო კონცენტრაცია ხსნარში:

$$C_{Me}=[Me]+[MeX]+[MeX_2]+...[MeX_n]=[Me]+\beta_1[Me][X]+\beta_1\beta_2[Me][X]^2+...+\beta_1\beta_2...\beta_n[Me][X]^n=[Me]\{1+\beta_1[X]+\beta_1\beta_2[X]^2+...+\beta_1\beta_2...\beta_n[X]^n\},$$

აქედან თუ შევცვლით $[Me]$ -ს L/C_{Me} -ით მივიღებთ:

$$S=C_{Me}=\sqrt{L\{(1+\beta_1[X]+\beta_1\beta_2[X]^2+...+\beta_1\beta_2...\beta_n[X]^n)\}} \quad (8.30)$$

ლიგანდის საერთო კონცენტრაცია ხსნარში:

$$C_X=[X]+[MeX]+2[MeX_2]+...+n[MeX_n]=$$

$$=[X]+\beta_1[Me][X]+2\beta_1\beta_2[Me][X]^2+...+n\beta_1\beta_2...\beta_n[Me][X]^n$$

აქედან კი:

$$C_X=[X]\{1+(L/C_{Me})(\beta_1+2\beta_1\beta_2[X]+...+n\beta_1\beta_2...\beta_n[X]^{n-1})\} \quad (8.31)$$

ამ განტოლებებში C_{Me} და $[X]$ უცნობებია, C_X -ლიგანდის საერთო კონცენტრაცია ცნობილია. შეიძლება გრაფიკული მეთოდის გამოყენება: სხვადასხვა მოცემულ $[X]$ –სათვის (8.30)-ით იანგარიშება C_{Me} ; შემდეგ (8.31) განტოლებით იანგარიშება შესაბამისი C_X . აიგება გრაფიკი C_X-C_{Me} (იხ. სურ. 8.3 [1]) შემდეგ კი ცნობილი საწყისი C_X -ის მიხედვით მრუდზე $C_X=f(C_{Me})$ მოინახება C_{Me} , რომელიც ტოლია S ხსნადობის.

8.2.6. დამლექავ ანიონთან კომპლექსწარმოქმნის გავლენა

ზოგჯერ ჭარბ დამლექავ ანიონთან მცირედხსნადი მარილი წარმოქმნის კომპლექსს. ამ შემთხვევაში ანიონის კონცენტრაციის ზრდასთან ერთად დასაწყისში მცირდება ხსნადობა (საერთო იონის მოქმედებით), შემდეგ კი იზრდება. დაეუშვათ, რომ MeA მცირედხსნადი მარილი იმყოფება კონტაქტში A -ანიონის შემცველ ხსნართან, რომელიც Me -ის იონთან წარმოქმნის სხვადასხვა კომპლექსს – $MeA_1, MeA_2, MeA_3...MeA_n$. Me და A იონები შეიძლება იყვნენ ერთ, ორ და მეტმუხტიანები. ამიტომ მუხტებს არ მივუთითებთ.

თუ $[A]$ თავისუფალი კომპლექსწარმოქმნელი იონის კონცენტრაციაა, ხოლო $[Me]$ ლითონის თავისუფალი იონის კონცენტრაცია, მაშინ ხსნარში მისი ჯამური კონცენტრაცია იქნება:

$$C_{Me}=[Me]+[MeA]+[MeA_2]+...+[MeA_n]=[Me]+\beta_1[Me][A]+$$

$$+\beta_1\beta_2[Me][A]^2+...+\beta_1\beta_2...\beta_n[Me][A]^n=L/[A]+\beta_1L+\beta_1\beta_2L[A]+$$

$$+\beta_1\beta_2\beta_3[A]^2+...+\beta_1\beta_2...\beta_nL[A]^{n-1} \quad (8.32)$$

მარილის გახსნის დროს ლითონთან ერთად ხსნარში გადადის ექვივალენტური რაოდენობის მაკომპლექსირებული ანიონი A . ამიტომ ამ ანიონის ჯამური წონასწორული კონცენტრაცია

$$C_A=C_{A(საწყ)}+C_{Me}; \text{ ამრიგად:}$$

$$C_A = C_{A(\text{საწყ})} + C_{Me} = [A] + [MeA_1] + 2[MeA_2] + \dots + n[MeAn] =$$

$$= [A] + \beta_1 L + 2\beta_1 \beta_2 L[A] + 3\beta_1 \beta_2 \beta_3 L[A]^2 + \dots + n\beta_1 \beta_2 \dots \beta_n L[A]^{n-1} \quad (8.33)$$

(8.32)-ის ჩასმით და შესაბამისი გარდაქმნებით მივიღებთ $C_{A(\text{საწყ})}$ და $[A]$ შორის დამოკიდებულებას:

$$C_{A(\text{საწყ})} = [A] - L / [A] + \beta_1 \beta_2 L[A] + 2\beta_1 \beta_2 \beta_3 L[A]^2 + \dots$$

$$\dots + (n-1) \beta_1 \beta_2 \dots \beta_n L[A]^{n-1} \quad (8.34)$$

თუ ავაგებთ $C_{A(\text{საწყ})} = f[A]$ გრაფიკს მოცემული $C_{A(\text{საწყ})}$ -სათვის მასზე განვსაზღვრავთ $[A]$ -ს წონასწორულ კონცენტრაციას და (8.32) განტოლებით გამოვთვლით $C_{Me} = S$.

წინა შემთხვევის მსგავსად კომპლექსების მდგრადობის კონსტანტებისა და ხსნადობის ნამრავლის მცირე მნიშვნელობების დროს შეიძლება მივიღოთ $[A] = C_{A(\text{საწყ})}$ და ხსნადობის გამოსათვლელად გამოვიყენოთ მხოლოდ (8.32) განტოლება. თუ (8.32) განტოლებაში საფეხურებრივ კონსტანტებს შევცვლით კომპლექსების მდგრადობის საერთო კონსტანტებით, მივიღებთ უფრო მარტივ გამოსახულებას:

$$S = C_{Me} = L(1 / [A] + K_1 + K_2[A] + K_3[A]^2 + \dots + K_n[A]^{n-1}) \quad (8.35)$$

სადაც

$$K_1 = \beta_1; K_2 = \beta_1 \beta_2; \dots K_n = \beta_1 \beta_2 \dots \beta_n$$

ამ განტოლებით მიღებული ხსნადობა $[A]$ -ს გარკვეული მნიშვნელობისას გადის მინიმუმზე.

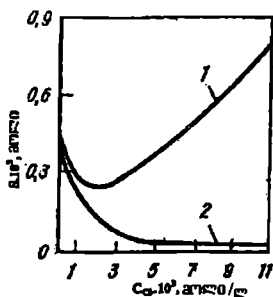
$n=2$ მნიშვნელობისათვის:

$$S = L / [A] + LK_1 + LK_2[A] \quad (8.36)$$

ამ გამოსახულების გაწარმოებით და ნულთან გატოლებით მიიღება მინიმალური ხსნადობა:

$$dS / d[A] = -L / [A]^2 + LK_2 = 0; \quad L / [A]^2 = LK_2 \quad \text{საიდანაც}$$

$$A_{\min} = 1 / \sqrt{K_2} \quad \text{და} \quad S_{\min} = LK_1 + 2L \sqrt{K_2} \quad (8.37)$$

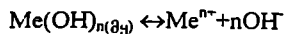


ნახ. 8.2. CuCl_2 -ის ხსნადობის S დამოკიდებულება ხსნარში Cl^- -იონების კონცენტრაციისაგან.

1 – $S=f(C)$ დამოკიდებულება, გამოთვლილი კოპლექსწარმოქმნის გათვალისწინებით;
2 – იგივე, კომპლექსწარმოქმნის გათვალისწინებლად;

როგორც ნახ. 8.2-დან ჩანს Cl^- -იონების მაღალ კონცენტრაციებზე განსხვავება ხსნადობებში მნიშვნელოვანია.

8.3. ჰიდროქსიდებისა და ფუბე მარილების დალექვის პირობები ლითონთა ჰიდროქსიდები გამოიყოფა განსაზღვრულ pH-ზე, რომლის მნიშვნელობა წარმოადგენს ხსნარში ხსნადობის ნამრავლის (L), აქტივობის (a) და ლითონის იონის მუხტის (Me^{n+}) ფუნქციას:



$$L = a_{\text{Me}^{n+}} \cdot a_{\text{OH}^-}^n = a_{\text{Me}^{n+}} \cdot K_w^n / a_{\text{H}^+}^n \quad \text{აქედან}$$

$$a_{\text{H}^+} = a_{\text{Me}^{n+}}^{1/n} \cdot K_w / L^{1/n}$$

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} = (1/n) \lg L - \lg K_w - (1/n) \lg a_{\text{Me}^{n+}} \quad (8.38)$$

(8.38) განტოლებიდან გამომდინარეობს, რომ ლითონის აქტივობის გაზრდა ხსნარში ჰიდროქსიდის გამოყოფის დაწყების pH-ს გადაწევს უფრო დაბალი მნიშვნელობისაკენ; აგრეთვე მოცემული ლითონისათვის მისი იონის მუხტის გაზრდა იწვევს ჰიდროქსიდის გამოყოფის დაწყების pH-ის გადაადგილებას უფრო დაბალი მნიშვნელობებისაკენ.

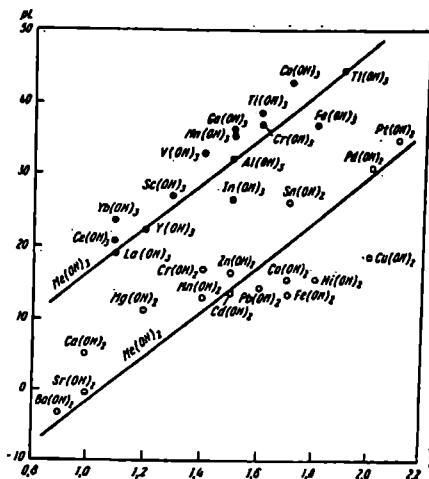
ნახ. 8.3-დან ჩანს, რომ ჰიდროქსიდების ხსნადობის ნამრავლი ლითონის ატომის ელექტროუარყოფითობის ზრდისას მცირდება.

(8.38) განტოლებით შესაძლებელია ხსნარში ლითონის ნარჩენი კონცენტრაციის გამოთვლა გარემოს pH-ის სხვადასხვა მნიშვნელობისას, აგრეთვე შესაძლებელია pH-ის მნიშვნელობების გამოთვლა, რომლის დროსაც იწყება და მთავრდება ჰიდროქსიდის წარმოქმნა ლითონის აქტივობის ცნობილ საწყისსა და აღებულ საბოლოო მნიშვნელობებისათვის

ცხრილი 8.2. ლითონთა ჰიდროქსიდების გამოყოფა $a_{\text{Me}}=1$ პირობისათვის.

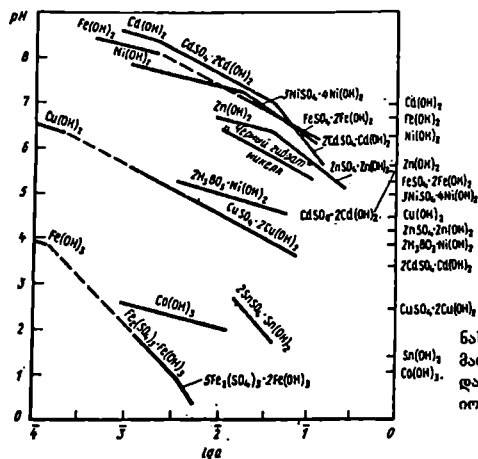
ლითონი	L	გამოყოფის pH	ლითონი	L	გამოყოფის pH
Ti(IV)	-	0,5	Cu(II)	$5,6 \cdot 10^{-20}$	4,5
Ti(III)	$1,5 \cdot 10^{-34}$	-0,5	Zn(II)	$4,5 \cdot 10^{-17}$	5,9
Sn(IV)	$1,0 \cdot 10^{-35}$	0,1	Co(II)	$2,0 \cdot 10^{-16}$	6,4
Co(III)	$3,0 \cdot 10^{-41}$	1,0	Fe(II)	$1,6 \cdot 10^{-13}$	6,7
Sn(II)	$5,0 \cdot 10^{-26}$	1,4	Cd(II)	$1,2 \cdot 10^{-14}$	7,0
Fe(III)	$4,0 \cdot 10^{-38}$	1,6	P33(III)*	-	6,8-8,5
Ce(IV)*	10^{-34}	0,8	Ni(II)	$1,0 \cdot 10^{-13}$	7,1
Zn(IV)*	-	2,3	Mg(II)	$5,5 \cdot 10^{-12}$	8,4
Al(III)	$1,9 \cdot 10^{-33}$	3,1	Tl(I)	$7,2 \cdot 10^{-1}$	13,8
Bi(III)	$4,3 \cdot 10^{-33}$	3,9			

* $a_{\text{Me}}=10^{-2}$ მოლი/ლ



ნახ.8.3. ჰიდროქსიდების ხსნადობის ნამრავლის (pL) დამოკიდებულება კათოდების ელექტროუარყოფითობისაგან 25 °C-ზე.

კათოდის ელექტროუარყოფითობა



ნახ. 8.4. ჰიდროქსიდების და ფუძე მარილების გამოყოფის pH-ის დამოკიდებულება ლითონის იონის აქტიუობაზე 1x ხსნარში.

ხშირ შემთხვევაში ლითონთა ჰიდროლიზური გამოყოფის დროს ადგილი აქვს ფუძე ნალექების წარმოქმნას. ზემოგანხილულის მსგავსად გამოვიყენოთ დამოკიდებულება ფუძე მარილების დალექვის pH-სა, ხსნარში იონების კონცენტრაციისა და ხსნადობის ნამრავლისაგან:

ფუძე მარილის ხსნადობისათვის ნალექის ხსნართან წონასწორობის პირობებში გვექნება:



$$L_{(ფ.მარ)} = a_{Me^{2+}}^{x+y} \cdot a_{An^{2+}}^{2x/n} \cdot a_{OH^-}^{2y} = a_{Me^{2+}}^{x+y} \cdot a_{An^{2+}}^{2x/n} \cdot K_w^{2y} / a_{H^+}^{2Y}$$

$$a_{H^+} = a^{(x+y)/2y} Me^{2+} \cdot a^{x/ny} An^{2+} \cdot K_w / L_{(1/2y)}^{(1/2y)}_{ფ.მარ}$$

$$pH_{ფ.მარ} = [(1/2y)] \lg L_{(ფ.მარ)} - \lg K_w - [(x+y)/2y] \lg a_{Me^{2+}} - [x/ny] \lg a_{An^{2+}} \quad (8.39)$$

(8.39) განტოლებიდან გამომდინარეობს, რომ $pH_{(ფ.მარ)}$ დამოკიდებულია არა მარტო კათიონის, არამედ ანიონის კონცენტრაციისაგანაც. როგორც წესი ფუძე მარილების გამოყოფის საწყისი pH ნაკლებია, ვიდრე მათი შესაბამისი ჰიდროქსიდების, ეს იძლევა ხსნარში ლითონების დაშორიშორების საშუალებას.

ნახ.8.4-ზე ნაჩვენებია ჰიდროქსიდებისა და ფუძე მარილების pH-ის დამოკიდებულება ხსნარში ლითონის იონის აქტივობაზე ($\lg a$).

ხშირად, იმისათვის, რომ გაადიდონ განსხვავება, გამოყოფის პირობებში ლითონის იონს ჟანგავენ, მაგ., Fe^{2+} -ს Fe^{3+} -მდე; Co^{2+} -ს Co^{3+} -მდე; Ce^{3+} -ს Ce^{4+} -მდე და სხვ. მჟავა გარემოში Co^{3+}/Co^{2+} წყვილის პოტენციალი ტოლია 1,3ვ, ხოლო Ni^{3+}/Ni^{2+} – 1,77ვ. ე.ი. კობალტი უფრო ადვილად იჟანგება და $Co(OH)_3$ ილექება $pH=1+2$; ამ პირობებში კი $Ni(OH)_2$ არ გამოილექება. ხსნარის pH-ის ძალიან ფაქიზი რეგულირებით შესაძლებელია საკმაოდ მსგავსი თვისებების მქონე ელემენტების გამოყოფა, ისეთებისაც როგორიც ლანთანოიდებია.

შემუშავებულია გოგირდმჟავა ხსნარიდან, რომელიც შეიცავს თუთიის სულფატს, რკინის ჰიდროლიზური გამოლექვა ფუძე კომპლექსური სულფატის – $Me_2Fe_6(SO_4)_4(OH)_{12}$ – იარაღით ღია ყვითელი ნალექის სახით (Me არის K^+ , Na^+ ან NH_4^+).

8.4. ლითონთა სულფიდების დალექვა

სულფიდებიდან მხოლოდ ტუტემეტალთა სულფიდებია კარგად ხსნადი წყალში და ხსნარში განიციდან ჰიდროლიზს. ტუტემიწა ლითონების სულფიდები ნაკლებად ხსნადებია და გახსნისას ჰიდროლიზურად იხსნებიან (ასევე Al_2S_3 და Cr_2S_3). მძიმე ლითონების სულფიდები ძნელად ხსნადები არიან. ისინი მსგავსად ჰიდროქსიდებისა გამოიყოფიან ხსნარის განსაზღვრულ pH-ზე, რომელიც დამოკიდებულია ხსნარში ლითონის კონცენტრაციისა და ხსნარში მიმდინარე წონასწორული რეაქციის კონსტანტის სიდიდისაგან.

ორვალენტიანი ლითონისათვის გვაქვს შემდეგი წონასწორობები:

1. სულფიდის დისოციაციის წონასწორობა:



2. გოგირდწყალბადის დისოციაციის წონასწორობა:

$$\text{H}_2\text{S} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HS}^-; \quad K_1 = [\text{H}^+][\text{HS}^-]/[\text{H}_2\text{S}] = 10^{-7} \quad (8.41)$$

$$\text{HS}^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{S}^{2-}; \quad K_2 = [\text{H}^+][\text{S}^{2-}]/[\text{HS}^-] = 10^{-13} \quad (8.42)$$

გოგირდის საერთო კონცენტრაცია ხსნარში:

$$C_S = [\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}] \quad (8.43)$$

როდესაც $\text{pH} < 5$ ხსნარში უპირატესად არის H_2S მოლეკულები. ამიტომ მჟავა ხსნარისათვის გვაქვს (იხ. ცხრილი 8.3):

$$C_S \sim [\text{H}_2\text{S}]; \quad [\text{H}_2\text{S}] = [\text{S}^{2-}][\text{H}^+]^2/K_1K_2 = [\text{S}^{2-}][\text{H}^+]^2/K_{\text{H}_2\text{S}}$$

$$K_{\text{H}_2\text{S}} = K_1K_2 = 10^{-20} \quad [\text{S}^{2-}] = C_S/K_{\text{H}_2\text{S}}[\text{H}^+]^2$$

3. კათიონის ჰიდროლიზის წონასწორობა:

(8.12) და (8.14) განტოლებების შესაბამისად საერთო კონცენტრაცია განისაზღვრება გამოსახულებით:

$$\begin{aligned} C_{\text{Me}} &= [\text{Me}^{2+}] + K'[\text{Me}^{2+}]/[\text{H}^+] + K'K''[\text{Me}^{2+}]/[\text{H}^+]^2 = \\ &= [\text{Me}^{2+}](1 + K'/[\text{H}^+] + K'K''/[\text{H}^+]^2) \end{aligned} \quad (8.44)$$

სადაც K' და K'' – კათიონის ჰიდროლიზის პირველი და მეორე კონსტანტებია შესაბამისად. როცა გარემო მჟავაა ($\text{pH} < 5$), ჯამის მეორე და მესამე წევრი ბრჩხილებში ერთზე გაცილებით ნაკლებია, რადგან მძიმე ლითონების იონების ჰიდროლიზის პირველი კონსტანტების მნიშვნელობები 10^{-7} – 10^{-10} რიგისაა.

კათიონი – Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}

$K' -$ 10^{-7} , 10^{-9} , 10^{-9} , 10^{-9} , 10^{-10} , 10^{-10}

ხოლო მეორე კონსტანტების მნიშვნელობები სავარაუდოდ კიდევ უფრო ნაკლებია. ამრიგად მჟავა გარემოში კათიონის ჰიდროლიზი შეიძლება უგუვე-ბელეყოთ და მივიღოთ $C_{\text{Me}} \approx [\text{Me}^{2+}]$

ცხრილი 8.3. $[\text{S}^{2-}]$, $[\text{HS}^-]$ და $[\text{H}_2\text{S}]$ -ის განაწილება სხვადასხვა pH -ზე. მოცემულია გოგირდის ჯამური კონცენტრაციის წილებში.

pH	$[\text{S}^{2-}]$	$[\text{HS}^-]$	$[\text{H}_2\text{S}]$	pH	$[\text{S}^{2-}]$	$[\text{HS}^-]$	$[\text{H}_2\text{S}]$
14	0,9	10^{-1}	$0,9 \cdot 10^{-8}$	7	10^{-6}	0,5	0,5
13	0,5	0,5	$0,5 \cdot 10^{-6}$	6	10^{-8}	10^{-1}	0,9
12	$0,9 \cdot 10^{-1}$	0,9	$1 \cdot 10^{-5}$	5	10^{-10}	10^{-2}	1,0
11	$1 \cdot 10^{-2}$	1,0	$1 \cdot 10^{-4}$	4	10^{-12}	10^{-3}	1,0
10	$1 \cdot 10^{-3}$	1,0	$1 \cdot 10^{-3}$	3	10^{-14}	10^{-4}	1,0
9	$1 \cdot 10^{-4}$	1,0	$1 \cdot 10^{-2}$	2	10^{-16}	10^{-5}	1,0
8	$0,9 \cdot 10^{-3}$	0,9	$1 \cdot 10^{-1}$	1	10^{-18}	10^{-6}	1,0

სულფიდის ხსნადობის ნამრავლის გამოსახულებებში $[Me^{2+}]$ და $[S^{2-}]$ -ის მნიშვნელობების ჩასმით ელვებულობა:

$$L=[Me^{2+}][S^{2-}]=C_{Me}C_SK_{H_2S}/[H^+]^2 \quad (8.45)$$

$$\lg L=\lg C_{Me}+\lg C_S+\lg K_{H_2S}-2\lg[H^+] \quad (8.46)$$

აქედან სულფიდის გამოყოფის pH:

$$pH=1/2(\lg L- \lg K_{H_2S}- \lg C_{Me}-\lg C_S) \quad (8.47)$$

ცხრილი 8.4. ზოგიერთი ლითონის სულფიდის გამოლექვის გაანგარიშებული მნიშვნელობების pH-საგან დამოკიდებულება 25°C-ზე და $C_S=0,1$ მოლი/ლ

სულფიდი	L	Lg L	სულფიდის გამოლექვის pH $a_{Me^{2+}}$ მნიშვნელობისათვის, მოლი/ლ		
			1	10^{-3}	10^{-6}
MnS	$2,8 \cdot 10^{-13}$	-12,55	4,23	5,73	7,22
FeS	$4,9 \cdot 10^{-18}$	-17,31	1,65	3,15	4,65
NiS	$2,8 \cdot 10^{-21}$	-20,55	0,23	1,72	3,22
CoS	$1,8 \cdot 10^{-22}$	-21,64	-0,32	1,18	2,68
ZnS	$8,9 \cdot 10^{-25}$	-24,05	-1,5	-0,02	1,50
SnS	$1,0 \cdot 10^{-15}$	-25,0	-2,0	-0,50	1,0
CdS	$7,1 \cdot 10^{-27}$	-26,15	-2,57	-1,07	0,42
PbS	$9,3 \cdot 10^{-28}$	-27,03	-3,01	-1,50	0,0
CuS	$8,9 \cdot 10^{-36}$	-35,05	-7,0	-6,0	-4,0

ცხრილში 8.4. ნაჩვენებია H_2S -ით გაჯერებული ხსნარის შემთხვევაში (ეი. როცა $C_S=0,1$ მოლ/ლ) გაანგარიშების შედეგები, სულფიდების ხსნადობის დამოკიდებულება ხსნარის pH-ზე. pH-ისა და დამატებული დამლექის (Na_2S , $(NH_4)_2S$ ან გატარებული H_2S) რაოდენობის რეგულირებით შესაძლებელია სულფიდების სელექციური გამოყოფა. ბევრ შემთხვევაში გაანგარიშებული რაოდენობები ბევრად ნაკლებია ექსპერიმენტულზე. ეს იმით აიხსნება, რომ ადგილი აქვს $H_2[MeS_2]$ ტიპის კომპლექსნარტების წარმოქმნას. ეს დამახასიათებელია Pb, Hg, Ag-ის სულფიდებისათვის. ZnS, CuS და NiS –სათვის კომპლექსების წარმოქმნა დაფიქსირებული არ არის, ამიტომ გაანგარიშებული და ექსპერიმენტული ხსნადობების მნიშვნელობები ახლოსაა.

8.5. მინარეების დალექვის კანონზომიერებანი

ლითონთა ნარტების ხსნადობებს შორის განსხვავება, აგრეტე ხსნადობის დამოკიდებულება pH-სა და ხსნარების შედგენილობისაგან იძლევა საშუალებას

მოვახდინოთ ძირითადი ლითონის შერჩევითი დალეკვა მინარევების ხსნარში დატოვებით, ან პირიქით. ამ დროს ყოველთვის შეინიშნება მინარევების ერთდროული გამოლეკვა ამა თუ იმ ხარისხით. ერთდროული გამოლეკვის ქვეშ იგულისხმება ნალექის მიერ მინარევების წატაცება ხსნარიდან. როდესაც დალეკვა ხდება მინარევით გადაჯერებული ხსნარიდან, ამ დროს ხდება მათი ერთდროული დალეკვა.

ნალექში მინარევის გადასვლის ოთხ შემთხვევას განასხვავებენ:

1. ერთდროული დალეკვა მყარი ხსნარის გამოყოფის გარეშე (არაიზომორფული ერთდროული დალეკვა);
2. დალეკვა მყარი ხსნარის გამოყოფის შედეგად (იზომორფული ერთდროული დალეკვა);
3. მინარევების აღსორბეციული გამოლეკვა;
4. დედახსნარის ინკლუზია (კრისტალებს შორის არსებული სიცარიელების დედახსნარით შევსების ხარჯზე მინარევების წატაცება).

8.5.1. ერთდროული არაიზომორფული დალეკვა

ამ შემთხვევაში მინარევი ილეკება დამოუკიდებელი მყარი ფაზის სახით გადაჯერებული ხსნარიდან, ე.ი. ნალექში ვღებულობთ ორი ნაერთის მექანიკურ ნარევს.

ეთქვათ ხსნარში გვაქვს Me_1 და Me_2 საერთო A ანიონით (სიმარტივისათვის მივიღოთ, რომ კათიონებისა და ანიონების მუხტები ერთნაირია), მაშინ:

$$a_{Me_1} \cdot a_A = L a_{Me_1 A} \quad a_{Me_2} \cdot a_A = L a_{Me_2 A} \quad \text{აქედან:}$$

$$a_{Me_1} / a_{Me_2} = L a_{Me_1 A} / L a_{Me_2 A} \quad (8.48)$$

ამრიგად, ორი მარილის ერთდროული გამოლეკვა მოხდება იმ შემთხვევაში, როდესაც ხსნარი გადაჯერდება ორივე მარილით, რასაც შეესაბამება მათი აქტივობების გარკვეული თანაფარდობა.

მაგალითი: Na_2MoO_4 -ის ხსნარიდან, რომელშიც მინარევის სახით არის Na_2SO_4 , $CaCl_2$ -ის დამატებით გამოილეკება $CaMoO_4$.

$$L_{CaSO_4} = 6,1 \cdot 10^{-5}; \quad L_{CaMoO_4} = 9 \cdot 10^{-8}$$

გამოვთვალოთ MoO_4^{2-} -ის რომელ კონცენტრაციამდე შეიძლება $CaMoO_4$ -ის გამოლეკვა $CaSO_4$ -ის გამოლეკვის გარეშე, თუ SO_4^{2-} -ის კონცენტრაცია ხსნარში შეადგენს 0.37 მოლ/ლ (ან 36 გ/ლ). (8.48) განტოლების თანახმად:

$$[MoO_4^{2-}] / [SO_4^{2-}] = L_{CaMoO_4} / L_{CaSO_4}; \quad [MoO_4^{2-}] = 0,37 \cdot 9 \cdot 10^{-8} / 6,1 \cdot 10^{-5} = 0,55 \cdot 10^{-3} \text{ მოლ/ლ.}$$

რეალურად CaSO_4 -ის მინარევი მაინც არის ნალექში აღსორბციული თანადალექვის გამო.

განხილულ მაგალითში მინარევი (ანუ მეორე ფაზა) უფრო ნელა ილექება ძირითადი ნალექის გამოყოფის შემდეგ, როდესაც დედახსნარი გადაჯერებულია მინარევის მიმართ იმის გამო, რომ ხსნარში შეყვანილია დამლექავის სიჭარბე. ამგვარი „შემდგომდალექვის“ მოვლენა განსაკუთრებით დამახასიათებელია ლითონების გამოყოფისას სულფიდებით დალექვის დროს.

8.5.2. ერთდროული იზომორფული დალექვა

აქ შესაძლებელია მინარევის მყარ ფაზაში განაწილების ორი ვარიანტი: ჰომოგენური და ჰეტეროგენული.

ჰომოგენური განაწილების ტიპი ხორციელდება ძლიერ გადაჯერებული ხსნარებიდან წერილკრისტალური ნალექის სწრაფი გამოკრისტალების დროს და ნალექის შემდგომი დაყოვნებისას მორევის პირობებში დედახსნარის ფენის ქვეშ. ამ შემთხვევაში მყარდება მინარევის ჭეშმარიტი წონასწორული განაწილება მყარი ფაზის მთელ მასაში, რომელიც ჰომოგენურ მყარ ხსნარს წარმოადგენს.

ჰეტეროგენული განაწილების დროს მინარევი მყარფაზაში არათანაბრად არის განაწილებული. ყოველ მოცემულ მომენტში ძირითადი მარილის კრისტალების მხოლოდ ზედაპირული ფენა იმყოფება წონასწორობაში ხსნართან, რომლის შედგენილობა დროში იცვლება.

8.5.3. მინარევების ერთდროული აღსორბციული დალექვა

ბოლექულებს, იონებსა და იონურ წყვილებს შეუძლიათ აღსორბირდნენ ჰეტეროპოლარულ (იონური) კრისტალური ნალექების ზედაპირზე, აგრეთვე ჰეტეროპოლარული ამორფული ნალექების ზედაპირზე (მაგ., ჰიდროქსიდებისა და სულფიდების ნალექებზე).

განსხვავებენ **პირველად** და **მეორად** აღსორბციას. პირველადი აღსორბციის დროს მყარი ფაზის ზედაპირზე წარმოიქმნება მონომოლექულური ფენა. მეორადი აღსორბციის დროს – ორმაგი ელექტრული გარე შრე.

აღსორბციის მოვლენა გამოწვეულია იონური კრისტალების ზედაპირზე არსებული იონებით, რომელთაც განსხვავებით კრისტალის შიგნით არსებული ყოველი მხრიდან გაწონასწორებული იონებისაგან, გააჩნიათ გაუჯერებელი ვალენტური ბმები. კრისტალის ზედაპირზე მყოფი იონი მიიზიდავს ხსნარიდან საწინააღმდეგო პოლარობის იონს. ამასთან აღსორბირდებიან უპირატესად

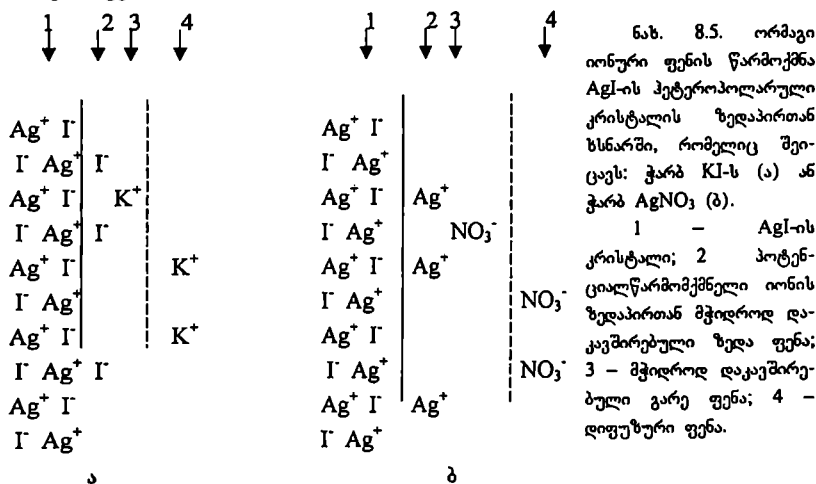
ისეთივე ტიპის იონები, როგორებიც შედიან კრისტალის მესერში (მაგ., Ca^{2+} -ის იონები CaSO_4 -ის ზედაპირზე ახდენენ უპირატესად SO_4^{2-} -ის აღსორბციას).

პირველადი აღსორბცია პოტენციალწარმოშობაა, რადგან ანიონები და კათიონები არ აღსორბირდებიან ექვივალენტური რაოდენობით, რაც იწვევს ზედაპირზე პოტენციალის ნახტომის წარმოქმნას. მაგრამ ეს ნახტომი არ შეიძლება დიდი იყოს, რადგან წარმოქმნილი ნახტომი ეწინააღმდეგება ზედაპირის შემდგომ დამუხტებას. წარმოქმნილი პოტენციალის ნახტომი განისაზღვრება ნერნსტის ფორმულით $\varphi = \varphi^0 + [RT/zF] \ln C$;

სადაც C არის პოტენციალწარმოშობელი იონების კონცენტრაცია;

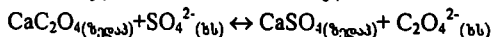
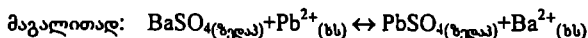
φ^0 – სტანდარტული პოტენციალი; z – პოტენციალგანმსაზღვრელი იონის მუხტია;

პოტენციალგანმსაზღვრელი იონების პირველადი მონომოლეკულური ფენა მიიზიდავს ხსნარიდან საწინააღმდეგო ნიშნის მქონე იონებს, რომლებიც წარმოქმნიან მჭიდროდ დაკავშირებულ გარე შრეს, მას კი მოსდევს დიფუზური იონური ფენა (იხ. ნახ.8.5).



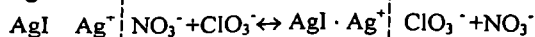
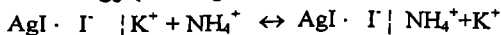
თუ მარილს არ გააჩნია ნალექთან საერთო იონი შეიძლება ადგილი ჰქონდეს ექვივალენტურ აღსორბციას. ამ დროს ადგილი აქვს აღსორბციას იონური მიმოცვლის ხარჯზე ორ ვარიანტად:

1. მიმოცვლა კრისტალის გისოსსა და ხსნარში უცხო იონს შორის,



Pb^{2+} და SO_4^{2-} იონების ადსორბციული რაოდენობები პროპორციულია $[Pb^{2+}]/[Ba^{2+}]$ ან $[SO_4^{2-}]/[C_2O_4^{2-}]$ კონცენტრაციული ფარდობებისა შესაბამისად.

2. მიმოცვლა ხორციელდება გარე (გეორად) შრესთან:



თუ ხსნარში არიან სხვადასხვა იონები საწინააღმდეგო მუხტით, მათ შორის მიღის კონკურენცია გეორად იონურ შრეში ადგილის დასაკავებლად.

პირველადი ადსორბციის მექანიზმისათვის ფუნქციონალური დამოკიდებულება ადსორბირებული ნივთიერებების რაოდენობისა – N და მის კონცენტრაციას – C შორის ხსნარში გამოისახება **ლენგმუირის** იზოთერმით:

$$N=KC/(1+KC) \quad (8.49)$$

დაბალი კონცენტრაციის დროს ($KC \ll 1$) და $N \approx KC$, ე.ი. ადსორბირებული ნივთიერების რაოდენობა კონცენტრაციის პროპორციულია (**ჰენრის კანონი**); მაღალი კონცენტრაციის დროს ($C \rightarrow \infty$)- $N=1$, რაც შეესაბამება ადსორბირებული ნივთიერებებით ზედაპირის ზღვრულ გაჯერებას.

თუ სორბცია არ შემოიფარგლება მონომოლეკულური ფენით და ზედაპირზე არის უბნები სხვადასხვა ადსორბციული აქტივობით, მაშინ გამოიყენება **ფრენდლიხის** ემპირული განტოლება: $N=KC^{1/n}$ (8.50)

სადაც ჩვეულებრივ $n=2+4$

ლენგმუირის იზოთერმისაგან განსხვავებით ეს განტოლება C-ს მცირე მნიშვნელობების ზღვარში არ იძლევა ჰენრის განტოლებას, ხოლო $C \rightarrow \infty$ – არ მიეყვართ ზღვრულ გაჯერებამდე.

დეტალურად არის შესწავლილი ზოგიერთ ლითონთა იონების (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} და სხვ.) ადსორბცია რკინისა და ალუმინის ჰიდროქსიდების ნალექების მიერ. ეს ჰიდროქსიდები ადსორბირებენ ჰიდროქსილის იონებს, როგორც პოტენციალგანმსაზღვრელ იონებს და მძიმე ლითონთა იონებს კი როგორც საწინააღმდეგო ნიშნის მუხტის მქონე იონებს. ადსორბცია აღიწერება ფრენდლიხის იზოთერმით.

8.6. ნალექის დაბერება

არასრულყოფილი სტრუქტურისა და მასში დეფექტების არსებობის გამო მცირეზხნადი ნივთიერებების ნალექები ჩვეულებრივ, არასტაბილური არიან. ამიტომ სისტემაში "ნალექი-ხსნარი" ადგილი აქვს ნალექის დაბერების შეუ-

ქცევადი პროცესების მიმდინარეობას, რომლებიც ცვლიან მათ სტრუქტურას, ზოგჯერ შემცველობასაც კი.

ფიზიკური დაბერების ძირითადი პროცესებია:

1. ნალექის პირველადი ნაწილაკების რეკრისტალიზაცია, რაც ამცირებს სტრუქტურის დეფექტურობას, ამორფული ნალექის შემთხვევაში – მათ გარდაქმნას კრისტალურ ნივთიერებად.

2. ნალექის ნაწილაკების გამსხვილება წვრილი ნაწილაკების გახსნის ხარჯზე – ე.წ. „ოსტვალდის დამწიფება“, გარდა ამისა ფიზიკური დაბერებისას ხდება ნაწილაკების აგლომერაცია უფრო მსხვილი აგლომერატების წარმოქმნით.

ქიმიურ დაბერებას მიეკუთვნება მეტასტაბილური ფორმიდან სტაბილურ ფორმაში გადასვლის პროცესები. ესენია ნალექის დეჰიდრატაციისა და ჰიდრატაციის პროცესები, ან ნალექის შედგენილობის შეცვლა დედახსნარის იონების ურთიერთქმედებით ზედაპირზე უფრო სტაბილური ნაერთების წარმოქმნით. ქიმიური დაბერების მაგალითს წარმოადგენს ახალდალექილი ალუმინის ჰიდროქსიდის გელში მიმდინარე გარდაქმნები – საწყის გელს აქვს ბემიტის სტრუქტურა – $(\gamma\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$. დაბერების პროცესში ის ჯერ გადადის მეტასტაბილურ ბერიტში – $(\alpha\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$, ხოლო შემდეგ სტაბილურ ჰიდრალგილიტში – $(\gamma\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$. მეორე მაგალითია თუთიის, ნიკელის, კობალტის ფერიტების წარმოქმნა ხსნარიდან ერთდროულად გამოლექილ ჰიდროქსიდებთან $\text{Fe}^{3+} - \text{Zn}^{2+}$, $\text{Fe}^{3+} - \text{Ni}^{2+}$ და $\text{Fe}^{3+} - \text{Co}^{2+}$ სისტემებში.

დეტალურად ნალექების დაბერების პროცესები აღწერილია სამუშაოში [29].

1. გამოიანგარიშეთ ცერიუმის ოქსალატის $\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ ხსნადობა 0,01 მოლურ მარილმჟავა ხსნარში. ხსნადობის ნამრავლი $L_{\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)} = 2,5 \cdot 10^{29}$, მჟაუნმჟავას დისოციაციის კონსტანტებია $K_1 = 6 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 6 \cdot 10^{-5}$

პასუხი: $1,77 \cdot 10^{-5}$ მოლი/ლ ან 0,0096 გ/ლ.

2. წყალხსნარები შეიცავს 20 გ/ლ რენიუმს (NaReO_4 -ის შემადგენლობაში). გამოიანგარიშეთ რა რაოდენობის მყარი KCl -ია საჭირო 1000 მლ ხსნარში დასამატებლად 98% რენიუმის (KReO_4 -ის შემადგენლობაში) ნალექის გამოსაყოფად. KReO_4 -ის ხსნადობა წყალში უდრის 12 გ/ლ, 20°C -ზე.

პასუხი: 0,9/მოლი KCl .

3. განსაზღვრეთ გოგირდმჟავა ხსნარიდან ინდიუმის სულფიდის (In_2S_3) ნალექის pH, In^{3+} იონთა ნარჩენ კონცენტრაციამდე 0,005 გ/ლ. $L_{\text{In}_2\text{S}_3} = 10^{-76}$ ხსნარში H_2S -ის კონცენტრაცია მივიღოთ 0,1 მოლ/ლ ტოლად.

პასუხი: $\text{pH} = 0,71$.

4. ამონიუმის ერენატის ხსნარი შეიცავს 50 გ/ლ NH_3 -ს და კომპლექსის $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ შემადგენლობაში 0,1 გ/ლ ნიკელის მინარევს. შესაძლებელია თუ არა (და რამდენად) ასეთი ხსნარიდან ნიკელის გამოყოფა NiS -ის სახით. თუ ხსნარში შევითანთ $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -ის 105%, აუცილებელი რაოდენობის სულფიდის გამოსალექად. ამიაკატური კომპლექსის წარმოქმნის ჯამური მუდმივა $\beta_6 = 10^{8,73}$, $L_{\text{NiS}} = 2,8 \cdot 10^{-21}$.

პასუხი: დალექვა შესაძლებელია, რადგან თავისუფალი იონების გათვლილი კონცენტრაციების ნამრავლი $[\text{Ni}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 1,93 \cdot 10^{-15}$, მეტია ვიდრე L_{NiS} ; ნიკელის შემცველობა მცირდება ~ 30000 -ჯერ.

5. პირობები იგივეა რაც მე-4-ში, მაგრამ ხსნარის შემადგენლობაში სპილენძის მინარევია კომპლექსის $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ სახით. კომპლექსის მუდმივა $\beta_4 = 10^{12,67}$, $L_{\text{CuS}} = 8,9 \cdot 10^{-36}$.

პასუხი: დალექვა პრაქტიკულად სრულია, რადგან თავისუფალი იონების გამოთვლილი კონცენტრაციების ნამრავლი $1,89 \cdot 10^{-19} \gg L_{\text{CuS}}$.

6. გოგირდმჟავა ხსნარი შეიცავს 100 გ/ლ თუთიას (ZnSO_4 შემადგენლობაში) და 0,1 გ/ლ ინდიუმს $[\text{In}_2(\text{SO}_4)_3]$ -ის შემადგენლობაში). განსაზღვრეთ pH-ის

რომელ მნიშვნელობაზეა შესაძლებელი ინდიუმის ჰიდროქსიდის გამოყოფა ინდიუმის 0,005 გ/ლ ნარჩენ შემადგენლობამდე. ამ დროს მოხდება თუ არა თუთიის ჰიდროქსიდის ნაწილობრივი დალექვა? $L_{\text{In}(\text{OH})_3} = 10^{-33}$; $L_{\text{Zn}(\text{OH})_2} = 10^{-16}$?

პასუხი: $\text{In}(\text{OH})_3$ გამოიყოფა ხსნარში ინდიუმის მითითებულ შემცველობამდე შესაძლებელია $\text{pH} = 4,45$ -ზე. თუთიის ჰიდროქსიდის გამოყოფა დაიწყება $\text{pH} = 5,9$ -ზე

7. ნატრიუმის ეოლფრამატის ხსნარი (120 გ/ლ Na_2WO_4) შეიცავს 1გ/ლ ფოსფორის მინარევს (PO_4^{3-} იონის შემადგენლობაში). ფოსფორის დალექვა შესაძლებელია თუ არა და რა ხარისხით? ხსნარში CaCl_2 სტექიომეტრული რაოდენობის დამატებით ($[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$ გამოსაღებად). კალციუმის ეოლფრამატის უმნიშვნელო რაოდენობით გამოსაღებად. მარილები არაიზომორფულია. $L_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = 10^{-29}$ $L_{\text{Ca}_3\text{WO}_4} = 1,17 \cdot 10^{-9}$.

პასუხი: კალციუმის ფოსფატი სელექციურად შეიძლება გამოიყოს ხსნარიდან მხოლოდ 0,02 მოლი/ლ PO_4^{3-} -ის კონცენტრაციამდე, ე.ი. 0,62 გ/ლ P. ამიტომ გაწმენდა ამ მეთოდით არაეფექტურია.

თავი 9. ხსნარებიდან მყარი ფაზის გამოკრისტალება

კრისტალიზაციას უწოდებენ ხსნარებიდან მყარი კრისტალური ფაზის გამოყოფის პროცესს.

ხსნარებიდან არაორგანული და ორგანული ნივთიერებების გამოკრისტალბას საკმაოდ დიდი ხნის ისტორია აქვს. ის გამოიყენება მრეწველობაში ფერადი და იშვიათი ლითონების ხსნარებიდან მარილების სუფთა სახით გამოსაყოფად; წილადობრივი კრისტალიზაციით თვისებებით ახლომყოფი ისეთი ელემენტების გასაყოფად, რომელთა მარილები მხოლოდ ხსნადობებით განსხვავდებიან, ხსნარების გასაწმენდად მინარევებისაგან და სხვ.

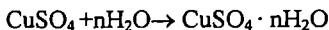
ხსნარებიდან მყარი ფაზის გამოყოფა სამ სტადიას შეიცავს:

1. ხსნარის გადაჯერება, 2. კრისტალური ცენტრების (ჩანასახების) წარმოქმნა და 3. კრისტალის ზრდა.

9.1 ფაზური წონასწორობა ხსნარებსა და კრისტალებს შორის

კრისტალთან ხსნარის ფაზური წონასწორობა აღიწერება ხსნადობის დიაგრამით სხვადასხვა ტემპერატურაზე. ეს დიაგრამები “შედგენილობა-ტემპერატურა” დიაგრამების კერძო შემთხვევას წარმოადგენენ, როდესაც ერთ-ერთ კომპონენტს წყალი წარმოადგენს. იმის გამო, რომ ამ წონასწორობაზე წნევა უმნიშვნელოდ მოქმედებს, ფაზათა წესს კრისტალებისათვის აქვს შემდეგი სახე: $F = c + 1 - p$, სადაც F არის სისტემის თავისუფლების ხარისხი, c - კომპონენტების რიცხვი, p - ფაზების რიცხვი.

თუ სისტემა ერთ მარილს შეიცავს, ის ორკომპონენტიანია მიუხედავად კრისტალიზაციის პროცესში წარმოქმნილი კრისტალჰიდრატების რაოდენობისა. მაგ. CuSO_4 -ის წყალხსნარისათვის კომპონენტებად მხოლოდ CuSO_4 და H_2O ითვლებიან მიუხედავად კრისტალიზაციისას წარმოქმნილი $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ და $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ კრისტალჰიდრატებისა, რადგან ყველა ეს მარილი წარმოიქმნება რეაქციით:



სადაც $n=1,3$ და 5. ასევე, ორი მარილის შემცველი ხსნარები, როდესაც მარილები შედგებიან საერთო ანიონის, ან საერთო კათიონისაგან. მიეკუთვნებიან სამკომპონენტიან სისტემას. მაგ. $\text{KCl} - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ და $\text{KCl} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ სამკომპონენტიანი სისტემებია, მაგრამ $\text{NaCl} - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ოთხკომპონენტიანია.

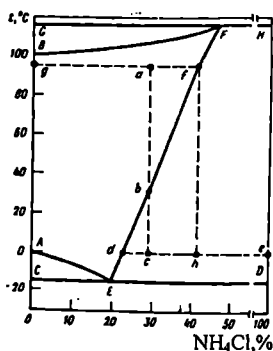
9.2. ხსნადობის დიაგრამები

ყველაზე მარტივი ხსნადობის დიაგრამა აქვთ ორკომპონენტიან სისტემებს, რომლებშიც ხდება უწყლო მარილის გამოკრისტალბა. ნახ.9.1.-ზე ნაჩვენებია $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ სისტემის ხსნადობის დიაგრამა, რომელზედაც AE ხაზი შეესაბამება ყინულის კრისტალიზაციას, EF- ხაზი - მარილის კრისტალიზაციას, BF- ხაზი ხსნარების დუღილს ატმოსფეროს წნევაზე. E - ევტექტიკური წერტილია და შეესაბამება ყინულისა და მარილის ერთდროულ კრისტალიზაციას. F - წერტილი წყლის ორთქლსა და მარილის კრისტალების ერთდროულ გამოყოფას. AEFBA ოთხკუთხედი შემოსაზღვრავს ერთფაზიანი უჯერი

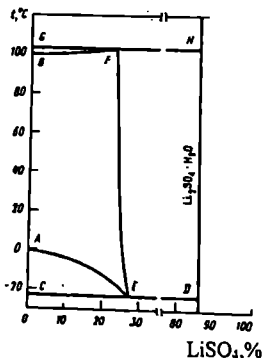
ხსნარების უბანს. ე.ი. ამ უბანში სისტემის თავისუფლების ხარისხი 2-ის ტოლია ($c = 2, p = 1; F = 2 + 1 - 1 = 2$). უბნები AECA, EFHDE და BGFB ეკუთვნის ორფაზიან წონასწორულ სისტემებს: ხსნარი-ყინული, ხსნარი-მარილი და ხსნარი-ორთქლი შესაბამისად. GFH ხაზის ზემოთა უბანში და CED ხაზის ქვემოთა უბანში ხსნარები არ არსებობენ და მარილის კრისტალები წონასწორობაში არიან წყლის ორთქლთან და ყინულთან შესაბამისად. ამ უბნებში ორი ფაზის თანაარსებობისას სისტემის თავისუფლების ხარისხი ტოლია 1-ის ($c = 2, p = 2; F = 2 + 1 - 2 = 1$). ეს ნიშნავს, რომ უბნებში ნებისმიერად შეუძლია შეიცვალოს ან ხსნარის შედგენილობა, ან ტემპერატურა. ყველა შედგენილობას შეესაბამება თავისი ტემპერატურა და პირიქით. თუ სისტემა ხასიათდება მარილის ხსნადობის დადებითი ტემპერატურული კოეფიციენტით, ხსნარის შედგენილობის გაზრდა დაკავშირებულია ტემპერატურის გაზრდასთან, ხოლო სისტემისათვის მარილის ხსნადობის უარყოფითი ტემპერატურული კოეფიციენტით ($\text{LiSO}_4 - \text{H}_2\text{O}, \text{MnSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$) ტემპერატურის გაზრდა დაკავშირებულია ხსნარის შედგენილობის შემცირებასთან (სურ. 9.1 და 9.2).

თუ ადგილი აქვს ხსნარიდან კრისტალიზრატის გამოყოფას ხსნარის არსებობა დიაგრამაზე შემოფარგლულია ვერტიკალური სწორი ხაზით (ნახ. 9.2 DH-ხაზი). ამ ხაზის მარჯვნივ არსებობს ორფაზა უბანი უწყლო კრისტალებისა და კრისტალიზრატების ნარევის სახით.

იმ შემთხვევაში თუ ადგილი აქვს კრისტალიზრატის წარმოქმნას წყლის მოლეკულების სხვადასხვა რიცხვით, ხსნადობის დიაგრამებს უფრო რთული სახე აქვთ. მათზე სხვადასხვა შედგენილობისა და სტრუქტურის კრისტალების თანაარსებობის წერტილებში ადგილი აქვს ხაზის გატეხას. ამ წერტილებში თავისუფლების ხარისხი ნულის ტოლია. უბნის ერთი უბნიდან მეორეზე გადასვლისას შესაძლებელია მოხდეს ხსნადობის ტემპერატურული კოეფიციენტის შეცვლა ნიშნის შეცვლამდეც კი.



ნახ. 9.1 $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ სისტემის ხსნადობის დიაგრამა, შმაღგენლობა - ტემპერატურა



ნახ. 9.2 $\text{LiSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ სისტემის ხსნადობის დიაგრამა, შმაღგენლობა - ტემპერატურა

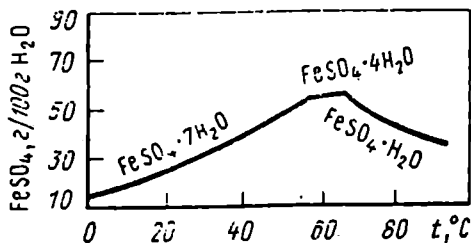
ხსნადობის დიაგრამების მიხედვით ხორციელდება კრისტალიზაციის პროცესის რაოდენობრივი გათვლები. ასეთი გათვლის რამდენიმე მაგალითი ნახ. 9.1-ზე ნაჩვენებია ხსნადობის გრაფიკის მიხედვით: NH_4Cl -ის საწყისი უჯერი ხსნარი შესაბამება a - წერტილს. ამ წერტილში NH_4Cl -ის კონცენტრაცია - 29%, ტემპერატურა - 95°C .

1. საჭიროა განისაზღვროს NH_4Cl -ის კრისტალების გამოლექილი რაოდენობა ხსნარის 0° -მდე გაცივებისას, ე.ი. სისტემა უნდა გადავიდეს a - წერტილიდან c - წერტილში. b - წერტილამდე, რომელიც შესაბამება 31°C ტემპერატურას, გაცივება მიმდინარეობს ხსნარის შედგენილობის შეუცვლელად. ტემპერატურის შემდგომი შემცირებისას გამოიყოფა NH_4Cl -ის კრისტალები და ხსნარის ტემპერატურა იცვლება d - წერტილამდე (22,7 % NH_4Cl). საწყისი ხსნარიდან გამოყოფილი კრისტალების წილი განისაზღვრება მონაკვეთების ფარდობით $dc/de = (29,0-22,7)/(100-22,7) = 0,0815$. ე.ი. 1 კგ საწყისი ხსნარიდან კრისტალდება 0,0815 კგ. NH_4Cl , ეს შეადგენს: $(0,0815/0,29)100 = 28,1\%$

2. საჭიროა განისაზღვროს წყლის რაოდენობა, რომელიც უნდა აორთქლდეს. ხსნარიდან 95°C -ზე გაჯერებული ხსნარის მისაღებად, აგრეთვე NH_4Cl -ის კრისტალების რაოდენობა, რომელიც გამოილექება ნაჯერი ხსნარიდან მისი 0° -მდე გაცივებისას. დიაგრამაზე წყლის აორთქლების პროცესი გამოისახება af ხაზით. აორთქლებული წყლის წილი საწყისი წყლის რაოდენობიდან, განისაზღვრება შეფარდებით: $af/gf = (41,2-29,0)/(41,2-0) = 0,296$. ე.ი. 1 კგ საწყისი ხსნარიდან უნდა აორთქლდეს 0,296 კგ წყალი.. წარმოქმნილი ნაჯერი ხსნარის რაოდენობა იქნება: $1-0,296 = 0,704$ კგ. ამ რაოდენობის ნაჯერი ხსნარიდან გამოკრისტალდება: $dh/de = 0,704 (41,2 - 22,7)/(100-22,7) = 0,168$ კგ NH_4Cl . ანუ $(0,168/0,29)100 = 58,1\%$. როგორც ვხედავთ აორთქლების შემდეგ კრისტალიზაციის ხარისხი გაიზარდა.

ასეთ გაანგარიშებებს ბერკეტის წესი ეწოდება. ის გამოიყენება მხოლოდ მაშინ, როდესაც ხსნარის შედგენილობა მოცემულია მასური ან მოლური პროცენტებით და არ გამოდგება თუ კონცენტრაციები მოცემულია მარილის რაოდენობა 100 გ წყალზე. ასეთ შემთხვევაში კონცენტრაცია უნდა გადავიყვანოთ პროცენტულ კონცენტრაციაში.

ზოგჯერ ორკომპონენტიანი ხსნარებისათვის “ხსნარი-კრისტალი” წონასწორული სრული დიაგრამის ნაცვლად იყენებენ მხოლოდ ხსნადობის მრუდს. ამ შემთხვევაში აბსცისზე გადაიდება ტემპერატურა, ორდინატაზე მარილის კონცენტრაცია ნაჯერ ხსნარში (ნახ. 9.3). ასეთ მრუდს ხსნადობის პოლითერმა ეწოდება.



ნახ. 9.3. ხსნადობის პოლითერმა სისტემისათვის FeSO_4 - წყალი.

9.2.1. სამკომპონენტური სისტემები: ორი მარილი საერთო იონით და წყალი ($\text{AX} - \text{AY} - \text{H}_2\text{O}$, სადაც - A ანიონი ან კათიონია)

სამკომპონენტური სისტემა მოითხოვს მოცულობით კოორდინატთა სისტემას. ამიტომ ახდენენ სიბრტყეზე დიაგრამის კეთებას: 1) იზოთერმული კვეთი მიიღება სივრცითი დიაგრამის გადაკვეთით პორიზონტალური სიბრტყით, 2) პოლითერმულ კვეთს ანუ ხსნადობის კვაზიბინარულ დიაგრამას ღებულობენ სივრცითი დიაგრამის გადაკვეთით ვერტიკალური სიბრტყით.

საერთო იონის მქონე ორი მარილის წყალში ხსნადობისათვის უფრო გავრცელებულია პირველი მეთოდი. ამ დროს ერთ დიაგრამაზე ათავსებენ რამდენიმე იზოთერმულ კვეთს და ღებულობენ სამმაგ სისტემაში ხსნადობის ცვლილებას.

უფრო ხშირად გამოიყენება სამმაგი სისტემის იზოთერმულ კვეთებზე შედგენილობის ცვლილების გამოსახვის ორი ვარიანტი: 1. **ჯიბისა და როზეტის** მიერ შემოღებული შედგენილობის სამკუთხედი დიაგრამა, რომელზეც სამკუთხედის წვეროებში განლაგებულია სუფთა კომპონენტები, გვერდებზე კი ორმაგი სისტემების შედგენილობები. სამკუთხედი შეიძლება იყოს ტოლგვერდა ან მართკუთხა ტოლფერდა. უკანასკნელ შემთხვევაში მართი კუთხის წვეროზე თავსდება წყალი. 2. სწორკუთხა დიაგრამა, აგებული **შრეპნემაკერის** მეთოდით, რომელზეც კოორდინატების სამკუთხოვანი სისტემის დასაწყისში გამოსახავენ წყლის ფიგურალურ წერტილს, ხოლო ორ ღერძზე - მარილების კონცენტრაციებს, გამოსახულს გრამებში 100 გ. წყალზე. სუფთა მარილების ფიგურალური წერტილები ღერძებზეა განლაგებული უსასრულობაში. ამ მეთოდით აგებული დიაგრამებისათვის ბერკეტის წესი არ გამოდგება.

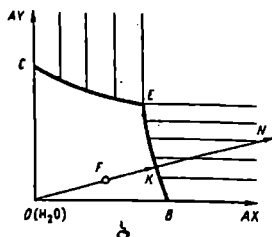
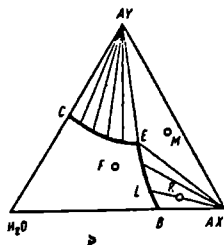
$\text{AX} - \text{AY} - \text{H}_2\text{O}$ ტიპის სამმაგი სისტემის იზოთერმული კვეთისათვის ფაზათა წესი გამოისახება: $F = 3 - p$, სადაც p ფაზების რიცხვია. იზოთერმის სასიათი დამოკიდებულია შერჩეული ტემპერატურისაგან. წყალხსნარიდან მარილის კრისტალიზაციის პროცესისათვის ყველაზე უფრო საინტერესოა ტემპერატურული ინტერვალი წყლისა და მარილისაგან წარმოქმნილ ორმაგ სისტემებში დუღილის ტემპერატურაზე დაბლა და წყლისა და მარილის მიერ წარმოქმნილი ევტექტიკის ზემოთ ე.ი.

$$t_{\text{max}}(\text{H}_2\text{O} - \text{AX} - \text{AY}) < t_{\text{max}} < t_{\text{max}}(\text{H}_2\text{O} - \text{AX}; \text{H}_2\text{O} - \text{AY}) \quad (9.1)$$

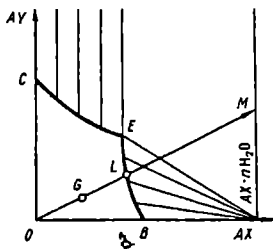
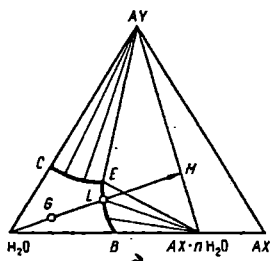
ტემპერატურის ამ ფარგლებში ჯიბს-როზენბომის სამკუთხედზე გამოსახული ხსნადობის დიაგრამის იზოთერმული კვეთი გამოსახულია ნახ. 9.4 დიაგრამაზე. B წერტილი შეესაბამება AX-ის ხსნადობას წყალში, წერტილი C – AY-ის ხსნადობას წყალში. მრუდები BE და CE შეესაბამებიან AX და AY მარილების ხსნადობებს შესაბამისად. E არის AX და AY მარილების თანაკრისტალიზაციის წერტილი და ეწოდება **ევტონიკა**. ევტონიკური წერტილი სამმაგ სისტემაში წყლის მონაწილეობით ანალოგიურია სამმაგი ევტექტიკის, რომელიც შენადნობის გაციებისას წარმოადგენს კრისტალიზაციის ბოლო პუნქტს. ევტონიკა – ხსნარის კრისტალიზაციის ბოლო პუნქტია მისი იზოთერმული აორთქლებისას. ევტონიკის მიღწევისას კრისტალიზაცია მიმდინარეობს ხსნარის უცვლელ შედგენილობაზე, როდესაც $t_{\text{max}} > 0^\circ\text{C}$. $\text{H}_2\text{O}-\text{CEB}$, მოედანი გრაფიკზე (ნახ.9.4.ა) უჯერი ხსნარების მოედანია. $\text{BE}-\text{AX}$ არის ორფაზიანი მოედანი: AX ნაჯერი ხსნარის და AX კრისტალების ნარევი.

რაც BEAX AX-სათვის, CEAY – იგივეა AY – სათვის. $\text{AXE}-\text{AY}$ სამკუთხედი – სამფაზა უბანია: ნარევი მყარი AX, AY და ორივე მარილით გაჯერებული ხსნარი.

იგივე ხსნადობის დიაგრამა $t_{\text{max}} > 0^\circ\text{C}$ შემთხვევისთვის, გამოსახული შრეკნემაკერსის მეთოდით, ნაჩვენებია ნახ. 9.4. ბ. B, E, C წერტილების და BE და CE მრუდების მნიშვნელობები იგივეა რაც სამმაგ დიაგრამაზე. აქ დამახასიათებელია კოორდინატების განლაგება ღერძების პარალელურად, რადგან სუფთა კომპონენტების წერტილები განლაგებულია ღერძებზე უსასრულობაში. უჯერი ხსნარი (წერტილი F) იზოთერმული აორთქლებისას შეიცვლება და K წერტილში მიიღება AX-ის ნაჯერი ხსნარი. წყლის შემდგომი აორთქლებისას კონდენსირებული ფაზების ჯამური შემადგენლობა განაგრძობს ცვლილებას ON აორთქლების სხივის მიხედვით, ამავე დროს ხდება AX კრისტალების გამოცვენა, ზოლო ხსნარის შედგენილობა იცვლება ევტონიკის წერტილამდე E. აორთქლება აღარ ცვლის ხსნარის შედგენილობას და ხსნარიდან დაიწყებს გამოცვენას ორივე მარილის კრისტალები ისეთი თანაფარდობით, რომელიც შეესაბამება E წერტილის შედგენილობას და ეს გაგრძელდება წყლის მთლიან აორთქლებამდე.



ნახ. 9.4. $\text{AX}-\text{AY}-\text{H}_2\text{O}$ სისტემაში ხსნადობის იზოთერმა კომპონენტთა შორის ქიმიური ურთიერთქმედების გარეშე: ა. ჯიბს-როზენბომის სამკუთხედზე; ბ. შრეკნემაკერსის მეთოდით.



ნახ. 9.5. $AX-AY-H_2O$ სისტემის ხსნადობის იზოთერმა $AX \cdot nH_2O$ კრისტალოჰიდრატის წარმოქმნისას, რომელიც მდგარადა ხსნარის ყველა კონცენტრაციისათვის.

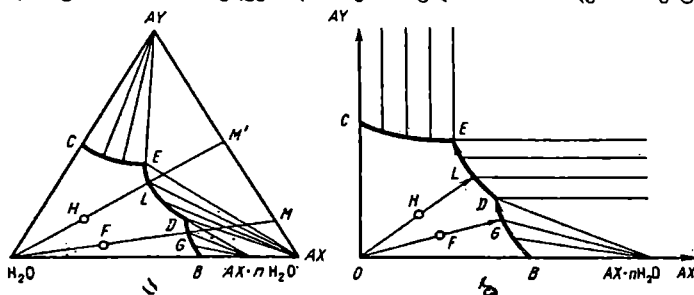
9.2.2. $AX - AY - H_2O$ სისტემაში ხსნადობის იზოთერმა კრისტალოჰიდრატის წარმოქმნის შემთხვევაში.

1. კრისტალოჰიდრატი $AX \cdot nH_2O$ მდგარადა ხსნარებთან შეხებაში ყველა კონცენტრაციაზე. ასეთ შემთხვევაში იზოთერმებს აქვს სახე, რომელიც ნაჩვენებია ნახ. 9.5-ზე. შრეკნებაკერის დიაგრამაზე (ნახ.9.6.ბ) კრისტალოჰიდრატი განლაგებულია $O - AX$ ღერძზე სასრულ მანძილზე კოორდინატთა სათავიდან. კონოიდებს, რომლებიც გადიან კრისტალოჰიდრატის წერტილში, ამ შემთხვევაში იგივე განლაგება აქვთ, როგორც ჯიბს - როზერმის სამკუთხედზე. ხსნარის იზოთერმული აორთქლებისას G წერტილში ხსნარის შედგენილობა იცვლება $H_2O - M$ სხივზე. L წერტილი შეესაბამება $AX \cdot nH_2O$ კრისტალოჰიდრატით გაჯერებულ ხსნარს. შემდგომი აორთქლებისას ხდება $AX \cdot nH_2O$ -ის კრისტალიზაცია, ხსნარის შემცველობა კი იცვლება E ევტონიკური წერტილის მიღებამდე. შემდგომი აორთქლებისას იგივე ტემპერატურაზე ხსნარის შედგენილობა არ იცვლება. სრული აორთქლებისას მიიღება ნარევი: $AY + AX \cdot nH_2O$, რომელიც შეესაბამება M წერტილს.

2. კრისტალოჰიდრატი $AX \cdot nH_2O$ ხსნარის რაღაც კონცენტრაციაზე ზემოთ განიციდის გაუწყლობას. ასეთ შემთხვევაში ხსნადობის დიაგრამა რთულდება

(ნახ. 9.6.). კრისტალოჰიდრატსა და უწყლო AX მარილს შეესატყვისება ხსნადობის ზაზები BD და DE . სამკუთხა დიაგრამაზე გავყვით ხსნარის იზოთერმული აორთქლების ზაზს F - ფიგურატიული წერტილით. თავიდან აორთქლდება წყალი, შედგენილობა იცვლება $H_2O - M$ სხივის მიხედვით. G წერტილის მიღწევისას იწყება $AX \cdot nH_2O$ კრისტალოჰიდრატის გამოყოფა, ხოლო ხსნარის ფიგურატიული წერტილი გადაადგილდება BD მრუდის გასწვრივ D წერტილში. შემდგომ აორთქლებისას ხდება კრისტალოჰიდრატის გახსნა და უწყლო მასალის გამოყოფა. D წერტილში წონასწორობაშია სამი ფაზა და $t = \text{const}$ - დროის სისტემა ნონვარიანტულია, ე.ი. D წერტილის შესაბამისი ხსნარის შედგენილობა, არ შეიცვლება სანამ მთლიანად არ გაქრება კრისტალოჰიდრატი. D წერტილი არ არის ევტონიკა, რადგან ხსნარიდან მხოლოდ ერთი მარილი კრისტალდება- AX , ხოლო მეორე ფაზა - კრისტალოჰიდრატი - აორთქლებასთან ერთად იხსნება. იმის შემდეგ რაც კრისტალოჰიდრატი სრულად

გადავა უწყლო მარილში, დაიწყება მისი გამოყოფა ხსნარის შედგენილობის ცვლილებასთან ერთად და მისი ფიგურატიული წერტილი იმოძრაებს ევტონიკის წერტილისკენ. E-ს მიღწევისას დაიწყება ორი მარილის ერთდროული კრისტალიზაცია, ხსნარის შედგენილობა კი სრულ ამოშრობამდე არ შეიცვლება.

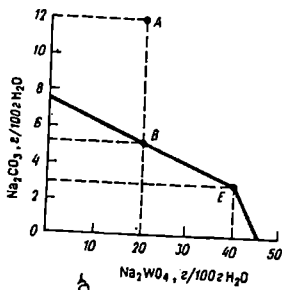
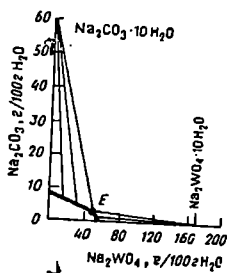


ნახ. 9.6. $AX - AY - H_2O$ სისტემის ხსნადობის იზოთერმა $AX \cdot nH_2O$ კრისტალოჰიდრატის წარმოქმნით, რომელიც განიცდის გაუწყლოვებას ხსნარის გარკვეული კონცენტრაციის მიღწევისას.

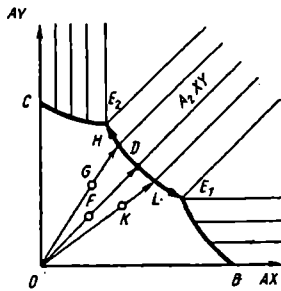
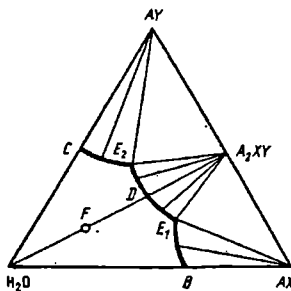
თუ ხსნარის საწყისი შედგენილობა პასუხობს H წერტილს, აორთქლებისას ფიგურატიული წერტილი გადაადგილება $H_2O - M'$ სხივზე, L წერტილის მიღწევისას დაიწყება უწყლო AX მარილის გამოყოფა სანამ ხსნარის შედგენილობა არ მიაღწევს E - ევტონიკას, როდესაც დაიწყება AX და AY უწყლო მარილების ერთდროული კრისტალიზაცია.

მაგალითი. სისტემა $Na_2WO_4 - Na_2CO_3 - H_2O$, რომელშიაც გამოიყოფა კრისტალოჰიდრატი. ამ სისტემის ხსნარები მიიღება ვოლფრამის ჰიდრომეტალურგიაში შევლიტების დაშლისას ავტოკლავში სოლის ხსნარებით, ხსნარებში ჭარბი რაოდენობის სოდაა. მისი ხსნარის ნაწილს აკრისტალებენ გაცივებით $0^\circ C$ -მდე. ხსნადობის იზოთერმა $Na_2WO_4 - Na_2CO_3 - H_2O$ სისტემაში ნაჩვენებია ნახ. 9.7-ზე. $0^\circ C$ -ზე ორი მდგრადი კრისტალოჰიდრატი არსებობს: $Na_2WO_4 \cdot 10H_2O$ და $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, რომლებიც ქიმიურ ურთიერთობაში არ შედიან და არ წარმოქმნიან მყარ ხსნარებს ან ორმაგ მარილებს. ეს იძლევა საშუალებას ხსნარებიდან გამოვყოთ სოლის ნაწილი და ხსნარში დავტოვოთ Na_2WO_4 .

საწყისი ხსნარი $100^\circ C$ -ზე შეიცავს 20გ $Na_2WO_4/100$ გ H_2O და 12გ $Na_2CO_3/100$ გ H_2O , რაც შეესაბამება A წერტილს ნახ. 9.7, ბ დიაგრამაზე. განვსაზღვროთ მარილის კრისტალიზაციის ხარისხი ხსნარის $0^\circ C$ -მდე გაცივებისას.



ნახ 9.7 სისტემის ხსნადობის იზოთერმები 0°C -ზე, $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, გამოსახული შრეკნემაკერსის მეთოდით: ა. იზოთერმული ჭრილის ზოგადი სახე 0°C -ზე; ბ. იზოთერმის სახე წყლის კუთხის მახლობლად.



ნახ 9.8 $\text{AX} - \text{AY} - \text{H}_2\text{O}$ სისტემაში ხსნადობის იზოთერმები უწყლო კონგრუენტულად ხსნადი A_2XY ორმაგი მარილისათვის: ა. ჯიბს-როზენბომის სამკუთხედზე; ბ. შრეკნემაკერსის მეთოდით

0°C -ზე A წერტილის ხსნარი გაჯერებულია NaCO_3 -ით და გაუჯერებელია Na_2WO_4 -ით. ამიტომ გაციებისას Na_2WO_4 -ის კონცენტრაცია პრაქტიკულად არ იცვლება, ხოლო $\text{NaCO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ კრისტალები გამოცევილება ნარჩენ შემცველობამდე ხსნარში - 5,5გ $\text{NaCO}_3/100\text{გ H}_2\text{O}$ (B წერტილი), გამოკრისტალებული სოლის რაოდენობა შეადგენს $12 - 5,5 = 6,5$ გ, $\sim 54\%$.

დიაგრამები უფრო რთული შედგენილობის კრისტალების მიღების შემთხვევებისათვის იხ. [1].

9.3 სხვადასხვა ზომის კრისტალთა ხსნადობა

სისტემაში თხევად და მყარ ფაზებს შორის ნივთიერების თვითნებური გადასვლა განისაზღვრება ფაზებში ამ ნივთიერების პარციალურ მოლურ ქიმიურ პოტენციალსა - μ და ჯიბსის ენერგიის თანაფარდობით. კერძოდ, თუ $\mu_{\text{ხსნ}} >$

$\Delta G_{\text{ფ}}^0$ ხდება კრისტალიზაცია, თუ პირიქით – ხდება კრისტალების გახსნა; ხოლო თუ $\mu_{\text{ხს}} = \Delta G_{\text{ფ}}^0$ – კრისტალები წონასწორობაშია ხსნართან. მაგრამ ხსნარსა და კრისტალებს შორის წონასწორობისათვის გასათვალისწინებელია აგრეთვე, რომ $\Delta G_{\text{ფ}}^0$ დამოკიდებულია მხოლოდ ტემპერატურისაგან, მაშინ როდესაც გახსნილი ნივთიერების ქიმიური პოტენციალი დამოკიდებულია აგრეთვე მისი აქტივობისაგან: $\mu_{\text{ხს}} = \mu_{\text{ხს}}^0 + RT \ln a$. ამრიგად ხსნარსა და კრისტალებს შორის წონასწორობის პირობაა:

$$\mu_{\text{ხს}} + RT \ln a_{\text{ფ}} = \Delta G_{\text{ფ}}^0 \quad (9.1)$$

სადაც $a_{\text{ფ}}$ არის ნაჯერი ხსნარის აქტივობა.

თუ ხსნარის აქტივობა არის a , ხოლო კრისტალის ზომა d და ხსნარიდან უსასრულოდ მცირე dN მოლი გადავა კრისტალის ზედაპირზე, ამას მოყვება ხსნარში ჯიფის ენერგიის შემცირება $\mu_{\text{ხს}} \cdot dN$ -ით და კრისტალის ზედაპირის ჯიფის ენერგიისა და ზედაპირის ენერგიის გაზრდა შესაბამისად $\Delta G_{\text{ფ}} / dN$ და $(\partial E_s / \partial N)_d \cdot dN$, მაგრამ წონასწორობის დროს უსასრულოდ მცირე ნივთიერების გადასვლა ერთი ფაზიდან მეორეში თვითონ სისტემის ჯიფის ენერგიას არ ცვლის ე.ი. ამ შემთხვევაში $dG_{\text{ფ}} - dG_{\text{ხს}} = 0$ და $\mu_{\text{ხს}} = \Delta G_{\text{ფ}}^0 + (\partial E_s / \partial N)_d$. ამრიგად, ხსნარსა და d ზომის კრისტალს შორის წონასწორობის პირობას აქვს სახე:

$$\mu_{\text{ხს}}^0 + RT \ln a_{\text{ფ}}^0 = \Delta G_{\text{ფ}}^0 + (dE_s / dN)_d \quad (9.2)$$

(9.1) განტოლებიდან $\mu_{\text{ხს}}^0 = \Delta G_{\text{ფ}}^0 - RT \ln a_{\text{ფ}}$ სადაც $a_{\text{ფ}}$ შეიძლება შეესაბამებოდეს მსხვილ კრისტალს ($d \rightarrow \infty$), ალენიშნოთ ის $a_{\text{ფ}}^0$ -ით. ამის ჩასმითა და შესაბამისი გარდაქმნებით ვღებულობთ:

$$RT \ln(a_{\text{ფ}}^0 / a_{\text{ფ}}) = (dE_s / dN)_d \quad (9.3)$$

თუ მსხვილ და წვრილ კრისტალებთან წონასწორობაში მყოფი ხსნარების კონცენტრაციები დიდად არ განსხვავდებიან, მაშინ მათი აქტივობის კოეფიციენტებიც ახლოს არიან ერთმანეთთან და შესაძლებელი ხდება აქტივობები შეიცვალოს კონცენტრაციებით:

$$RT \ln(C_{\text{ფ}}^0 / C_{\text{ფ}}) = (dE_s / dN)_d \quad (9.4)$$

თუ კრისტალის მოლეკულის რიცხვის ნამატს – dN -ს გამოვსახავთ მისი მოცულობის ნამატით – V -თი, რომელიც თავის მხრივ გამოისახება $V_0 = M / \rho$ (M – მოლური მასა, ρ – სიმკვრივე), მივიღებთ:

$$\ln(C_{\text{ფ}}^0 / C_{\text{ფ}}) = [V_0 / RT] (dE_s / dV)_d \quad (9.5)$$

ეს არის საერთო განტოლება, რომლიდანაც შეიძლება მივიღოთ დამოკიდებულებები ხსნარის წონასწორობულ კონცენტრაციასა და სხვადასხვა ფორმის კრისტალის ზომებს შორის. ასეთი კრისტალების σ ზედაპირითი ენერგია “მყარი – ხსნარი” გამყოფ ზედაპირზე (ანუ ფაზათა შორის ზედაპირული დაჭიმულობა) ყველა წახნაგისათვის ერთნაირია და $E_s = \sigma S$, სადაც S – კრისტალის ჯამური ზედაპირია, ამიტომ

$$\ln(C_{\text{ფ}}^0 / C_{\text{ფ}}) = [\sigma V_0 / RT] (dS / dV)_d \quad (9.6)$$

კუბის ფორმის კრისტალისათვის, რომლის წიბო არის d , მივიღებთ:

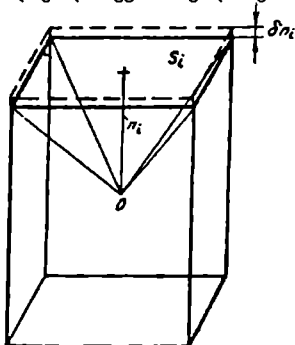
$$S=6d^2; V=d^3; \partial S/\partial V=(\partial S/\partial d)/(\partial V/\partial d)=12d/(3d^2)=4/d;$$

$$\ln(C_i^g/C_i^s)=4\sigma V_i/(dRT) \quad (9.7)$$

ტოლდერძიანი კრისტალებისათვის წახნაგების დიდი რაოდენობით, ზედაპირი და მოცულობა შეიძლება გამოთვლილი იქნეს მიახლოებით. მაგ. მრავალწიბოიანი კრისტალისათვის აიღება მასში ჩასმული სფეროს რადიუსი, როგორც წახნაგის დაშორება კრისტალის ცენტრისაგან. მივიღებთ: $S=4\pi r^2$; $V=4/3\pi r^3$; $(ds/dv)=(ds/dr)/(dv/dr)=8\pi/(4\pi r^2)=2/r$ და

$$\ln(C_i^g/C_i^s)=2\sigma V_i/(rRT) \quad (9.8)$$

განხილული ფორმულები ეხება კერძო შემთხვევებს. საჭიროა ხსნარისა და კრისტალის წონასწორობის ზოგადი შემთხვევების განხილვა, როდესაც კრისტალის წახნაგები განლაგებულნი არიან ცენტრიდან სხვადასხვა n_i მანძილზე და აქვთ სხვადასხვა ხედიერთი ზედაპირული ენერგია - σ_i .



ნახ.9.9 განტოლება (9.12)-ის გამოსაყვანად

სწორკუთხედის ცენტრსა და წირებზე გავატაროთ სიბრტყეები (სურ 9.9), რომლებიც მრავალკუთხედს დაყოფენ პირამიდებად, რომელთა ფუძის ფართობები იქნება S_i , სიმაღლე კი n_i . თითოეული პირამიდის მოცულობა $V_i=1/3S_i \cdot n_i$. კრისტალის მოცულობის გაზრდისას წახნაგის ფართობი გაიზრდება δS_i სიდიდით, ზოლო მანძილი ცენტრიდან δn_i -ით. გვექნება:

$$dv_i=d(1/3S_i n_i)=1/3S_i \delta n_i + 1/3n_i \delta S_i \quad (9.9)$$

მაგრამ უფრო მაღალი რიგის სიზუსტით უსასრულოდ მცირე სიდიდებზე

$dv_i \approx S_i \delta n_i$, რომლის ჩასმაც (9.8) განტოლებაში იძლევა:

$$2/3S_i \delta n_i = 1/3n_i \delta S_i \text{ და } dV_i = 1/2n_i \delta S_i$$

i - წახნაგის ზედაპირული ენერგიის ნამატი $dE_{s_i} = \sigma_i \delta S_i$; ზოლო ფარდობა

$$dE_{s_i}/dV_i = \frac{\sigma_i \delta S_i}{1/2n_i \delta S_i} = \frac{2\sigma_i}{n_i} \quad (9.10)$$

რაც შეესაბამება ეულფ-კიური-ჯიბსის პრინციპს: $\frac{\sigma_i}{n_i} = \text{const}$, ანუ $\frac{dE_i}{dV} = \frac{2\sigma_i}{n_i}$

ამგვარად, ნაჯერი ხსნარის წონასწორული კონცენტრაციის დამოკიდებულება არათანაბარდერმიანი კრისტალის ზომისაგან შეიძლება გამოისახოს ნებისმიერი წახნაგის პარამეტრით:

$$\ln(C_d^0/C_\infty^0) = 2\sigma_i V_0 / (n_i RT) \quad (9.11)$$

რაც იმაზე მიუთითებს, რომ მიუხედავად σ_i -ს განსხვავებული მნიშვნელობებისა ნაჯერი ხსნარის კონცენტრაცია ყველა წახნაგის სიახლოვეს ერთნაირია. (9.11) ფორმულის გარდასახვით მიიღება ფორმულა ნებისმიერი ფორმის კრისტალის ზომების გამოსათვლელად მის მიმართ ნაჯერი ხსნარის კონცენტრაციის მიხედვით:

$$n_i = 2\sigma_i V_0 / [RT \ln(C/C_\infty)] \quad (9.12)$$

სადაც $C_\infty \equiv C_\infty^0$,

(9.11) და (9.12) განტოლებები უფრო ზოგადია. მაგ. (9.11)-დან კუბისათვის შეიძლება მივიღოთ (9.7) თუ ჩასვამთ $d = 2n$, სფეროსათვის – თუ ჩავსვამთ $r = n$. (9.11) და (9.12) ფორმულებით შეიძლება სარგებლობა თუ ცნობილია σ_i . მაგრამ σ_i -ის გაზომვა ცალკეული წახნაგისათვის შეუძლებელია. შესაძლებელია მხოლოდ კრისტალის საშუალო ფაზათაშორისი ზედაპირული დაჭიმულობის განსაზღვრა:

$$\bar{\sigma} = (\sum_i \sigma_i S_i) / (\sum_i S_i)$$

$\bar{\sigma}$ -ის გამოყენების შემთხვევაში უნდა ვიხმაროთ (9.6) ფორმულა, რომლიდანაც ადვილად მიიღება:

$$\ln(C_d^0/C_\infty^0) = 2\phi \bar{\sigma} V_0 / (3dRT) \quad (9.13)$$

თუ გავითვალისწინებთ, რომ $\partial S / \partial V = 2/3 \cdot S/V = 2/3 \cdot \phi/d$, სადაც, ϕ კრისტალის ფორმის ფაქტორია, d -ზომა, რომელიც უნდა განისაზღვროს.

ფორმულები (9.6), (9.8) და (9.11), (9.12) მხედველობაში არ იღებენ დისოციაციის ხარისხს აგრეთვე სუბმიკროსკოპულ ნაწილაკებისათვის V_0 -ის დამოკიდებულებას მათ ზომისაგან. (9.11) განტოლება დისოციაციაზე შესწორების ($\mu_{\text{ხს}} = \mu_{\text{ხს}}^0 + (1-\alpha + \nu\alpha)Rt \ln a$) მხედველობაში მიღებით, შემდეგნაირად გამოისახება:

$$\ln(C_d^0/C_\infty^0) = [V_0/RT(1-\alpha + \nu\alpha)](\partial E_s/\partial d)_d \quad (9.14)$$

სადაც α დისოციაციის ხარისხია, ν - დისოციაციის დროს წარმოქმნილი იონების რიცხვი. ასეთივე შესწორება შეიძლება იქნეს შეტანილი სხვა ფორმულებშიც.

მაგალითი. ნაწილაკის ზომების გავლენა SrSO_4 -ის ხსნადობაზე. გაანგარიშებისათვის საჭირო მონაცემები: $M_{\text{SrSO}_4} = 183,68 \cdot 10^{-3}$ კგ/მოლი. $\rho_{\text{SrSO}_4} = 3,96 \cdot 10^3$ კგ/მ³, მოლური მოცულობა $V_0 = 4,64 \cdot 10^{-3}$ მ³/მოლი, $\bar{\sigma}_{\text{SrSO}_4} = 0,085$ ჯგ/მ² კრისტალის ფორმის ფაქტორი გამოითვლება ელემენტარული უჯრედის პარამეტრების გა-

მოყენებით. $\varphi_{\text{SrSO}_4} = 6,24$, სტრონციუმის სულფატის სრულად დისოციაციისას $(1-\alpha+\nu\alpha)=2$. ამ მონაცემების გამოყენებით 250°C -თვის გვაქვს:

$$\ln(C_d^\circ / C_\infty^\circ) = \frac{2 \cdot 6,24 \cdot 0,085 \cdot 4,64 \cdot 10^{-5}}{3 \cdot 8,31 \cdot 298 \cdot 2 \cdot d} = \frac{3,31 \cdot 10^{-9}}{d}$$

საიდანაც $C_d^\circ / C_\infty^\circ = \exp(3,31 \cdot 10^{-9}/d)$.

ნაწილაკების ზომებისათვის 10^{-6} , 10^{-7} და 10^{-8} მ (ანუ 1,0; 0,1 და 0,01 მკმ) ზომის ნაწილაკებისათვის $C_d^\circ / C_\infty^\circ$ ფარდობის მნიშვნელობებია შესაბამისად: 1,0033, 1,034 და 1,39.

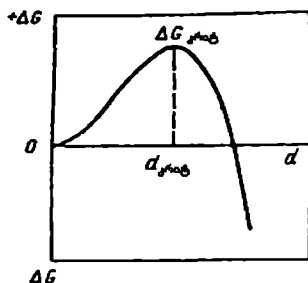
ეს მონაცემები აღემატება ცხრილის მონაცემებს 0,33, 3,4 და 39 %-ით შესაბამისად, და აჩვენებს, რომ SrSO_4 -ის კრისტალის ზომების გავლენა მისი კრისტალის ხსნადობაზე თავს იჩენს 1 მკმ-ზე ნაკლები ზომის კრისტალების შემთხვევაში.

9.4 კრისტალიზაციის ცენტრების ჰომოგენური წარმოქმნის თერმოდინამიკა.

კრისტალიზაციის პროცესის დაწყებისათვის გადაჯერება არ არის საკმარისი პირობა. თუ გადაჯერებულ ხსნარში სპეციალურად არ არის შეყვანილი გამოსალექი ნაერთის წერილი მყარი ნაწილაკები, ან მასში არ არის გარეშე მყარი ნაწილაკები, რომლებიც შეიძლება გახდნენ კრისტალიზაციის ცენტრები (ჰეტეროგენული დალექვა), ამ შემთხვევაში გადაჯერებულ ხსნარში თვითნებურად უნდა წარმოიქმნას ახალი ფაზის ჩანასახები, რომლებსაც შეეძლებათ შემდგომი ზრდა (ჰომოგენური ჩანასახწარმოქმნა).

გახსნილი ნივთიერების გამოყოფა მყარ ფაზად აუცილებლად გაივლის წერილი ჩანასახების (მოლეკულათა ან იონთა ჯგუფები) წარმოქმნის სტადიას.

ცხადია, რომ გახსნილი ნივთიერების გადასვლა მყარ ფაზაში იდეალურად სუფთა ხსნარებიდან აუცილებლად გაივლის ამ ფაზის უწყრილესი ჩანასახების წარმოქმნის სტადიას, რომლებიც წარმოადგენენ მოლეკულების ან იონების მცირე რიცხვის ისეთ დაჯგუფებებს, რომელთა ურთიერთგანლაგება შესაბამისობაში მოვა მოცემული ნივთიერების კრისტალური მესრის ურთიერთგანლაგებასთან. დღეისთვის არ არსებობს საერთო აზრი იმის შესახებ, თუ როგორ წარმოიქმნება და იზრდება ასეთი წარმონაქმნები. მაგრამ მათი ზომების უკიდურესი სიმცირის პირობებში ხსნარის სასრულ კონცენტრაციაზე $\mu_{\text{ხსნ}} < \Delta G_{\text{კ}} + (\partial E_{\text{კ}} / \partial N)$, რაც ნიშნავს კრისტალიზაციის ცენტრების წარმოქმნასა და ზრდას იმ ზომებამდე, რომელიც შეესაბამება მათ წონასწორობას ხსნართან (კრიტიკულ ზომებამდე) ამასთან ახლავს სისტემის ენთალპიის ზრდა.



ნახ. 9.10 ჩანასახის წარმოქმნის ჯიბის ენერგიის ΔG დამოკიდებულება მისი d ზომისაგან

ჩანასახები, რომლებიც ვერ მიაღწევენ კრიტიკულ ზომას არ არიან მდგრადნი და ისევ იხსნებიან. მდგომარეობა იცვლება, როდესაც ჩანასახები აღწევენ კრიტიკულ ზომამდე, რომელიც განისაზღვრება (9.9) განტოლებით და მათი შემდგომი ზრდა წარიმართება უკვე ჯიბის ენერგიის შემცირებით და თავისუფლად მიმდინარეობს. ამრიგად, კრისტალიზაცია იწყება იმის შემდეგ, როცა ხსნარში გაჩნდება კრიტიკული ზომის ჩანასახები, რომლებიც კრისტალიზაციის ცენტრებს წარმოადგენენ.

განესაზღვროთ სისტემის ჯიბის ენერგიის მატება, რომელიც წარმოქმნის კრიტიკულ ჩანასახს კუბური ფორმის კრისტალისათვის. ჩანასახის მოცულობა კუბის d -ზომის წიბოთი მოიცავს d^3/V_0 მოლ კრისტალურ ნაერთს. მისი ზედაპირია $6d^2$. ამიტომ ამ ჩანასახის ჯიბის ენერგია $\Delta G_{\text{გყ}} = \Delta G_{\text{გყ}}^0 d^3/V_0 + 6\sigma d^2$.

გადაჯერებული C - კონცენტრაციის ხსნარიდან d^3/V_0 მოლი კრისტალური ნივთიერების გადასვლა მყარ ფაზაში ჯიბის ენერგიას ამცირებს $\Delta G_{\text{ხს}} = \mu_{\text{ხს}} d^3/V_0 = (\mu_{\text{ხს}}^0 + RT \ln a) d^3/V_0$ სიდიდით. მთლიანად სისტემის ჯიბის ენერგიის ცვლილება შეადგენს $\Delta G = \Delta G_{\text{გყ}} - \Delta G_{\text{ხს}} = (\Delta G_{\text{გყ}}^0 - \mu_{\text{ხს}} - RT \ln a) d^3/V_0 + 6\sigma d^2$,

(9.1) განტოლების შესაბამისად:

$$\Delta G_{\text{გყ}}^0 - \mu_{\text{ხს}}^0 = RT \ln a / \Delta G_{\text{გყ}}^0 - \mu_{\text{ხს}} - RT \ln a = -RT \ln (a/a_{\text{გ}});$$

გარდა ამისა $a/a_{\text{გ}} = C/C_{\text{გ}}$, ეი.

$$\Delta G = 6\sigma d^2 - (d^3/V_0) RT \ln (C/C_{\text{გ}}); \quad (9.15)$$

ΔG -ის დამოკიდებულების ხასიათი ჩანასახის d - ზომისაგან მოცემულია ნახ. 9.10-ზე.

C - კონცენტრაციის ხსნარიდან წონასწორობაში მყოფი კუბური ფორმის კრიტიკული ჩანასახის ზომა გამოითვლება (9.7) განტოლების მეშვეობით:

$$d_{\text{კრიტ}} = 4\sigma V_0 / [RT \ln (C/C_{\text{გ}})]; \quad (9.16)$$

(9.15) განტოლებაში $d_{\text{კრიტ}}$ -ის ჩასმით და სათანადო გარდაქმნით - კრიტიკული ჩანასახის წარმოქმნის შედეგად მიიღება სისტემის ჯიბის ენერგიის სიდიდის გაზრდა:

$$\Delta G_{\text{კრიტ}} = 32\sigma^3 V_0^2 / [RT \ln (C/C_{\text{გ}})]^2 \quad (9.17)$$

ცხადია, რომ კრიტიკული ჩანასახის წარმოქმნის ენერგია დაკავშირებულია მის $E_{სკრიტ}$ ზედაპირულ ენერგიასთან შემდეგი თანაფარდობით:

$$\Delta G_{კრიტ} = 1/3 E_{სკრიტ}$$

რომელიც სამართლიანია ნებისმიერი ფორმის კრიტიკული ჩანასახისათვის.

მდგრად ჩანასახს შეუძლია მოიცვას მოლეკულების სხვადასხვა რიცხვი (ერთეულიდან ასულამდე) ე.ი. მისი ზომა მარტივი არაორგანული ნივთიერებებისათვის რამოდენიმე მათედიდან ათეული ნანომეტრის ფარგლებშია.

9.4.1. დრო კრისტალიზაციის დაწყებამდე.

კრისტალიზაციის პროცესი იწყება მხოლოდ კრიტიკული ჩანასახების წარმოქმნის შემდეგ. ამიტომ ხსნარის გადაჯერებიდან კრისტალიზაციის დაწყებამდე გადის დრო, რომელიც კრიტიკული ჩანასახის წარმოქმნის საშუალო დროის ტოლია. ცხადია რომ ეს დრო უკუპროპორციულია კრიტიკული ჩანასახების წარმოქმნის სიჩქარისა, ე.ი. კრიტიკული ჩანასახების რიცხვისა, რომელიც წარმოიქმნება დროის ერთეულში ხსნარის ერთეულ მოცულობაში.

ფოლმერის თეორიის თანახმად [40–43] ენერგია, რომელიც საჭიროა კრიტიკული ჩანასახის წარმოქმნისათვის, ჩნდება ფლუქტუაციის შედეგად გადაჯერებული ხსნარის რომელიმე მიკრომოცულობაში. სისტემაში, რომელშიც მუდმივია ტემპერატურა, წნევა და კონცენტრაცია ენერგიაც მუდმივია, მაგრამ მისი დონე ერთნაირი არ არის სისტემის ყველა ნაწილში: სტატისტიკური გადანაწილების შედეგად ცალკეულ უბნებში ის უწყვეტად მერყეობს საშუალო მნიშვნელობის მიმართ. თერმოდინამიკური ფლუქტუაციის შედეგად ხსნარის ცალკეულ წერტილში იქმნება მაღალი გადაჯერება, ე.ი. – იქმნება კრისტალიზაციის ცენტრების წარმოქმნისათვის საჭირო პირობები.

ფლუქტუაციის ალბათობა p განისაზღვრება მუშაობის სიდიდით W , რომელიც საჭიროა მისი წარმოქმნისათვის $p = \exp[-W/(kT)]$, სადაც k – ბოლცმანის მუდმივაა. ერთეულ მოცულობაში დროის ერთეულში წარმოქმნილ ჩანასახთა რიცხვი, პროპორციულია ფლუქტუაციის სიხშირისა, რომლის ენერგია $W = \Delta G_{კრიტ}$:

$$dN_{კრიტ}/dt \sim dN_{ფლ}/dt = k_1 \exp[-\Delta G_{კრიტ}/(kT)],$$

სადაც k_1 – ენერგიის გადანაწილების სიხშირეა, ამიტომ:

$$dN_{კრიტ}/dt = A \exp(-\Delta G_{კრიტ}/kT) = A \exp(-\Delta G_{კრიტ} N_A/RT) \quad (9.18)$$

სადაც N_A – ავოგადროს რიცხვია.

კრიტიკული ჩანასახის წარმოქმნის საშუალო დრო, ანუ კრისტალიზაციის ინდექციური პერიოდის ხანგრძლივობა $\tau_{ინდ}$:

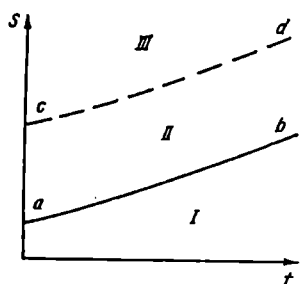
$$\tau_{ინდ} = (1/A) \exp[\Delta G_{კრიტ} N_A/RT] \quad (9.19)$$

(9.17) ფორმულიდან $\Delta G_{კრიტ}$ -ის ჩასმით მიიღება:

$$\tau_{ინდ} = \frac{1}{A} \exp \left\{ \frac{32\sigma^3 V_0^2 N_A}{(RT)^3 [\ln(C/C_s)]^2} \right\} \quad (9.20)$$

(9.20) არის **სტრანსკისა** და **კაიშევის** კრიტიკული ჩანასახის წარმოქმნის მოლეკულურ – კინეტიკური თეორიის ანალოგიური გამოსახულება [40,43].

(9.16; 9.17; 9.20) განტოლებებიდან გამომდინარეობს, რომ მდგრადი ჩანასახის ზომები, ენერგია, რომელიც საჭიროა მისი წარმოქმნისათვის და დრო, კრისტალიზაციის დაწყებამდე განისაზღვრება იმ ნივთიერების თვისებებით, რომელიც ექვემდებარება კრისტალიზაციას (σ , V_0 და რიცხვითი კოეფიციენტი, რომელიც დამოკიდებულია კრისტალის ფორმაზე) და კრისტალიზაციის პირობებით – გადაჯერების ხარისხით და ტემპერატურით. ამასთან, გადამწყვეტი ფაქტორი გადაჯერებაა: მაშინ, როცა ხსნარის ტემპერატურის ცვლილებამ 0 –დან 100°C –მდე (273 – 373°K) ექსპონენტის მაჩვენებელი (9.19) განტოლებაში შეუძლია $\sim 2,6$ –ჯერ შეცვალოს, გადაჯერების ხარისხის შეცვლა $1,01$ –დან 5 –მდე ზრდის მას ~ 160 –ჯერ. ხსნარებიდან, რომლის გადაჯერების ხარისხი $v \rightarrow 1$, ინდუქციური პერიოდის ხანგრძლივობა მიისწრაფვის უსასრულობისაკენ და სწრაფად მცირდება v –ს ზრდისას.



ნახ. 9.11. ხსნარების მდგომარეობის დიაგრამა (ხსნადობის დადებითი ტემპერატურული კოეფიციენტის მქონე ნაერთებისათვის).

სპონტანური კრისტალიზაცია.

ამჟამად ფაზათა შორის ზედაპირული დაჭიმულობის მნიშვნელობა სისტემებისათვის მყარი – ხსნარი ცნობილია მხოლოდ ძალიან მცირე რიცხვი ნაერთებისათვის. ამიტომ ვერ ზერხდება გამოყენებული იქნას ის რაოდენობრივი დამოკიდებულება, რომელიც ფორმულირებულია თეორიული წარმოდგენებით სხვადასხვა ნივთიერების ზღვრული კონცენტრაციების ხსნარების გასაანგარიშებლად. პრაქტიკული გამოყენებისათვის შეიძლება ჩამოითვალოს ნივთიერების ზოგიერთი თვისება, რომლებიც, როგორც დადგენილია ემპირიულად, გავლენას ახდენენ მათი გადაჯერებული ხსნარების მდგრადობაზე:

1. მარილის შემადგენელი იონების მუხტის ნამრავლი. რაც მეტია ეს ნამრაველი, მით მდგრად გადაჯერებულ ხსნარს წარმოქმნის ნაერთი. მაგ. NaCl და KCl მარილების მუხტის ნამრავლი უდრის ერთს, მათი ხსნარების გადაჯერების

ნახ. 9.11–ზე ნაჩვენებია ხსნარის მდგომარეობის დიაგრამა კონცენტრაციის S ტემპერატურისაგან (t) დამოკიდებულების ფორმით. იგი დაყოფილია სამ უბნად:

I – უჯვრი სტაბილური ხსნარის უბანი (ab ხსნადობის მრუდის ქვემოთ); II – გადაჯერებული მეტასტაბილური ხსნარების უბანი (ab –სა და ზღვრული კონცენტრაციების cd – მრუდს შორის); III – ლაბილური უბანი (cd – მრუდს ზევით).

მეტასტაბილური უბნის გადაჯერებული ხსნარები შენარჩუნდებიან საკმაოდ დიდხანს მყარი ფაზის გამოყოფის გარეშე. ლაბილური უბნის კონცენტრაციის ხსნარებს არ შეუძლიათ არსებობა და მათში ზდება

ზღვრული ხარისხი შეადგენს $V_{\text{ზღვრული}} = 1,03 - 1,06$; K_2SO_4 - მარილის იონთა მუხტის ნამრავლი უდრის ორს, $V_{\text{ზღვრული}} = 1,37$, ხოლო $CdSO_4$ და $CaSO_4$ მარილის მუხტის ნამრავლი უდრის ოთხს, $V_{\text{ზღვრული}} = 1,6$.

2. ხსნადობის C_F -ს შემცირება და ხსნადობის ტემპერატურული კოეფიციენტის ($f = \frac{d \ln C_F}{dT}$) გადიდება

მარილი	$NaNO_3$	KCl	KNO_3	$KClO_3$
C_F , მოლი/ლ (20^0)..	7,64	4,03	2,76	0,58
f, K^{-1}	0,0024	0,0031	0,014	0,15
$V_{\text{ზღვრული}}$	1,064	1,095	1,36	1,41

3. მარილები, რომლებიც წარმოქმნიან ხსნარში ძლიერ ჰიდრატირებულ იონებს და კრისტალდებიან კრისტალჰიდრატების სახით იძლევიან მდგრად გადაჯერებულ ხსნარებს. მაგალითად კალიუმის მარილის გადაჯერებული ხსნარების მდგრადობა, მატულობს იმავე თანამიმდევრობით როგორი თანამიმდევრობითაც მათი ანიონები წარმოქმნიან ლიოტროპულ რიგს: $I^- < BZ^- < Cl^- < SO_4^{2-}$: $V_{\text{ზღვრული}}$ შეადგენს 1,029; 1,056; 1,098; 1,37 შესაბამისად.

4. გამოკრისტალბულ ნივთიერებებში პოლიმორფული გარდაქმნების არსებობა მიუთითებს მდგრად გადაჯერებულ ხსნარების წარმოქმნის ალბათობაზე. მაგ. განსხვავება $NaNO_3$ -ისა ($V_{\text{ზღვრული}} = 1,064$) და KNO_3 -ს ($V_{\text{ზღვრული}} = 1,36$) შორის შეიძლება დაკავშირებულია უკანასკნელი მარილის ორი პოლიმორფული გარდაქმნის არსებობასთან.

5. კრისტალური მესრის ტიპის გავლენა. მდგრადი გადაჯერებული ხსნარები იძლევიან ნაერთებს, რომლებსაც გააჩნიათ კრისტალური მესერი დაბალი სიმეტრიით (მონოკლინური, ტრიკლინური სინგონია) და პირიქით, ადვილად კრისტალდება მცირე გადაჯერებული ხსნარიდან მარტივი, მაგალითად, კუბური მესრის სახით.

ძნელია დასკვნის გაკეთება თვითთელი ამ ფაქტორის როლზე და განსაკუთრებით მათი გათვალისწინებით ხსნარის მდგომარეობის წინასწარი განჭვრეტა, რადგან ბევრი მათგანი ერთდროულად მოქმედებს.

გასათვალისწინებელია ისიც, რომ მსჯელობა მეტასტაბილური და ლაბილური ხსნარების გამყოფ საზღვარზე შეიძლება მხოლოდ პირობითად - ეს ფაქტიურად კონცენტრაციის (გადაჯერების) მეტად ეიწრო ზოლია. ზღვრული კონცენტრაციების მრუდის შედარებით გაურკვეველი მდგომარეობა გამოწვეულია

იმით, რომ გარდა გახსნილი ნივთიერებების თვისებისა და ტემპერატურისა, მნიშვნელოვან გავლენას ახდენენ: ხსნარის მასა, მასში არსებული მინარევები, მორევის ინტენსივობა, რეაქტორისა და ამრევის მასალა, კრისტალიზაციის წინ ხსნარის დამუშავების წესი, დაკვირვების ხანგრძლივობა და ა.შ.

9.4.2. ჩანასახის პეტეროგენული წარმოქმნა და კრისტალის ზრდა

მარილის გადაჯერებულ ხსნარში კრისტალის ჩანასახის წარმოქმნა შესაძლებელია მოხდეს ჰომოგენურად ან პეტეროგენულად. ზოგადად ჩანასახის ჰომოგენური წარმოქმნის ენერგია ყოველთვის მეტია, ვიდრე მისი პეტეროგენული წარმოქმნის ენერგია: $\Delta G_{\text{ჰომ.}} > \Delta G_{\text{პეტ.}}$ (9.21)

ჩანასახის პეტეროგენულად წარმოქმნა შესაძლებელია ხსნარში მექანიკური მინარევების არსებობისას, რომლებიც მისი წარმოქმნის ცენტრებად გვევლინება. ყველაზე ეფექტურია ხსნარში გამოსაკრისტალელებელი მარილის მზა კრისტალის შეყვანა. ეს ამცირებს კრისტალი-ხსნარის გამყოფ საზღვარზე ზედაპირულ ენერგიას. საკუთარი კრისტალი მარილის ნაჯერ ხსნარში წარმოადგენს კრისტალიზაციის მდგრად მზა ცენტრს, რომელიც მნიშვნელოვნად აჩქარებს კრისტალიზაციის დაწყების პროცესს.

ჩანასახის შემდგომი ზრდა ზორციელდება ზედაპირთან იონებისა და მოლეკულების მისვლისა და კრისტალურ მესერში მათი ჩაშენების ხარჯზე. ზედაპირთან იონებისა და მოლეკულების მიტანას უზრუნველყოფს დიფუზია, ხოლო კრისტალური მესრის ჩაშენება ზორციელდება ადსორბციითა და ზედაპირული მიგრაციით მშენებარე კრისტალური მესრის ეაკანტურ ადგილებამდე, სადაც ზდება მათი ფიქსირება.

კრისტალის ზრდის სიჩქარესთან დაკავშირებით რამდენიმე თეორია არსებობს [44,45], რომელთაგან უფრო მიღებულია ზრდის დისლოკაციური და ადსორბციული ფენის თერმოდინამიკური თეორიები. ზოგადი თერმოდინამიკური წარმოდგენების თანახმად ხსნართან წონასწორობაში მყოფ კრისტალს ფორმა უნდა ჰქონდეს სიმეტრიის შესაბამისი, ხოლო ზედაპირული ენერგია მუდმივი მოცულობის დროს – მინიმალური: $\sum \sigma_i S_i = \min$

სადაც σ_i არის i -ური წახნაგის ზედაპირული დაჭიმულობა, S_i – i -ური წახნაგის ზედაპირი. კრისტალის ზედაპირული ენერგიის მინიმუმი მიიღწევა იმ შემთხვევაში, როცა კრისტალის წახნაგები დაშორებულია მისი სიმძიმის ცენტრიდან წახნაგების ზედაპირული დაჭიმულობის პროპორციული მანძილით.

ეს პასუხობს პირობას $\sigma/\eta_i = \text{const}$ სადაც η_i არის i -ური წახნაგის სიმძიმის ცენტრიდან დაშორების მანძილი. ამ პირობის დაცვისას ხსნარის კონცენტრაცია ერთნაირია წახნაგის მიმართ და კრისტალი ზრდის დროს ინარჩუნებს გეომეტრიულ მოზაზულობას. პირობა კი ზორციელდება მაშინ, როდესაც კრისტალი წონასწორობაშია ხსნართან, ე.ი. კრისტალის ზრდა ზორციელდება უსასრულოდ დაბალი სიჩქარით (თერმოდინამიკის პრინციპი). რეალურ პირობებში არსებობს პროცესის მაქსიმალური სიჩქარით დამთავრების ტენდენცია, რაც მოითხოვს კრისტალის მაქსიმალურად განვითარებული ზედაპირის შექმნას. ამიტომ ზოგიერთი წახნაგის უპირატესი ზრდის შედეგად წარმოიქმებიან დენდრიტული ფორმის კრისტალები.

ფოლემერის მიერ შემოთავაზებული იქნა კრისტალიზაციის აღსორციელებული მექანიზმი, რომლის მიხედვით კრისტალის ზედაპირზე არსებობს აღსორციელებული ფენა. კრისტალის წახნაგის ზედაპირზე ხდება ხსნარიდან იონებისა და მოლეკულების აღსორბცა. აღსორბირებული ნაწილაკები კარგავენ ენერგიის ნაწილს, მაგრამ ინარჩუნებენ ძვრადობას და გადაადგილდებიან კრისტალის ზედაპირზე. აღსორბციულ ფენაში ნაწილაკების შეჯახების შედეგად ხდება ორგანოზომილებიანი ჩანასახების წარმოქმნა. ეს პროცესი საკმაოდ ჩქარა მიმდინარეობს და მთავრდება მთლიანი წახნაგის აშენებამდე. დამთავრებული წახნაგის ზედაპირზე წარმოიქმნება ახალი ორგანოზომილებიანი ჩანასახები და ხდება კრისტალის წახნაგის მეორე ფენის აშენება და ა.შ. ამრიგად კრისტალის ზრდა ხდება ნახტომისებურად. მდგრადი ორგანოზომილებიანი ჩანასახების წარმოქმნის ენერგია აღიწერება ანალოგიურად ნაკვეთ ხსნარებში ახალი ფაზის სამგანზომილებიანი ჩანასახის წარმოქმნის შესაბამისი განტოლებით:

$$\Delta G'_{\text{გაქს}} = a z^2 V_0 / [4RT \ln(C/C_{\text{ნაკ}})] \quad 9.22$$

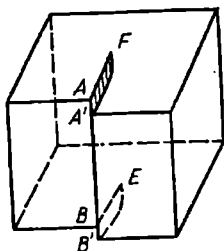
სადაც $\Delta G'_{\text{გაქს}}$ არის ორგანოზომილებიანი ჩანასახის წარმოქმნის ენერგია, z - ჭარბი ენერგია ჩანასახის საზღვრის სიგრძის ერთეულზე, a - ჩანასახის ფორმის კოეფიციენტი. $\zeta_{\text{კრიტ}} = z V_0 / [2RT \ln(C/C_{\text{ნაკ}})] \quad 9.23$

სადაც $\zeta_{\text{კრიტ}}$ არის ჩანასახის კრიტიკული ზაზობრივი ზომა.

$$j_c = dL/dt = K \exp[-\Delta G'_{\text{გაქს}}/RT] \quad 9.24$$

სადაც j_c არის კრისტალის ზრდის ზაზოვანი სიჩქარე, K - პროპორციულობის კოეფიციენტი. 9.24 განტოლებიდან გამომდინარეობს, რომ კრისტალის ზრდის სიჩქარე დაკავშირებულია ხსნარის გადაჯერებასთან, რადგან $\Delta G'_{\text{გაქს}}$ არის $\ln(C/C_{\text{ნაკ}})$ -ის ფუნქცია და როცა $C/C_{\text{ნაკ}} = 1$, $j_c = 0$.

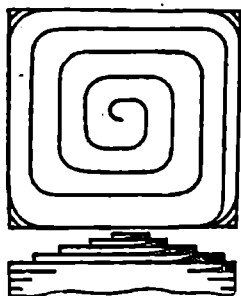
კრისტალის ზრდის თანამედროვე დისლოკაციური თეორიის მიხედვით კრისტალის ზრდა შეიძლება მიმდინარეობდეს მალალი სიჩქარით ხსნარის დაბალი გადა-



ნახ. 9.12 კრისტალში ზრახნული დისლოკაციის სქემა.

ჯერების დროსაც. ეს თეორია გამოდის რეალური კრისტალის სრტუქტურის არასრულყოფილებიდან, კერძოდ, სპირალური დისლოკაციის არსებობიდან.

დისლოკაცია წარმოადგენს კრისტალურ მესერში სუფთა გეომეტრიულ დარღვევას, რომელიც გამოწვეულია კრისტალის ზრდის პროცესში აღძრული დამბულობის შედეგად წარმოქმნილი ჭრილებისაგან (ნახსენებებისაგან) – ABEF ნახ. 9.12

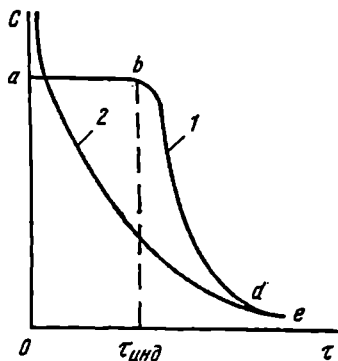


ნახ. 9.13. კრისტალის ზრდა სპირალური დისლოკაციის სქემით.

ამის შედეგად კრისტალის ზედაპირზე წარმოქმნება საფეხური – AA', რომელიც იწვევს კრისტალის უწყვეტ ზრდას ჩანასახის წარმოქმნის გარეშე სპირალის სახით (ნახ. 9.13). ასეთი სპირალი კარგად მოჩანს მიკროსკოპში

9.5. მასიური კრისტალიზაციის კინეტიკა.

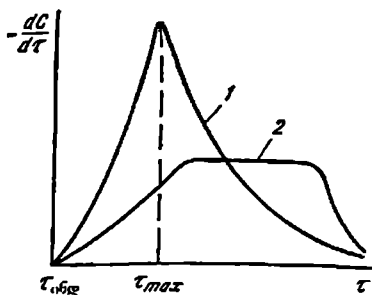
მასიური კრისტალიზაციის დროს ჩანასახების წარმოქმნა და კრისტალების ზრდა ერთდროულად მიმდინარეობს. ნახ.9.14–ზე ნაჩვენებია ხსნარის კონცენტრაციის ცვლილება დროში მასიური კრისტალიზაციის შემთხვევაში. ახ მონაკვეთი 1–მრუდზე შეესაბამება კრისტალიზაციის ინდუქციური პერიოდს. ამ დროს ხდება ჩანასახის წარმოქმნა და მათი ზრდა ისეთ ზომებამდე, რომელიც უზრუნ-



ნახ. 9.14 მასიური კრისტალიზაციის ხსნარის კონცენტრაციის (C) ცვლილება τ -დროში: 1–ინდუქციური პერიოდი; 2–ინდუქციური პერიოდის გარეშე

ველყოფს ხილულ კრისტალიზაციას. ინდუქციური პერიოდის შემცირება მკვეთრად არის გამოხატული მცირე გადაჯერებისას. გადაჯერების ზრდასთან ერთად ის თანდათან მცირდება და პრაქტიკულად ქრება (მრუდი 2). კრისტალიზაციის პროცესში მარილის კონცენტრაციის ცვლილებას დროში შეიძლება ჰქონდეს სხვადასხვა ხასიათი, რადგან მასზე გავლენას ახდენს სხვადასხვა ფაქტორი, მაგალითად, მინარევის აღსორბეცა ჩანასახზე; გამოკრისტალეული მარილის ხსნადობის

შემცირება კომპლექსწარმოქმნის შედეგად, გამომმარილების ეფექტი და სხვა.



ნახ. 9.15. მასური კრისტალიზაცია $dC/d\tau$ დამოკიდებულება ხაგრძლიობა τ - საგან:
1. დიდი და 2. მცირე გადაჯერებისას.

კრისტალიზაციის სიჩქარის მაქსიმუმი შეიძლება სხვადასხვაგვარად იყოს გამოხატული.

ფიშერის მიერ შემოთავაზებულია კრისტალიზაციის სიჩქარის ფორმულა:

$$-dC/d\tau = K\alpha^n S/V \quad (9.25)$$

სადაც C არის მარილის კონცენტრაცია მოცემულ მომენტში, S - კრისტალის ზედაპირი, V - ხსნარის მოცულობა, α - აბსოლუტური გადაჯერება, K და n - მუდმივები, როცა $V = 1$ და $\alpha = C - C_{\text{ნაჯ}}$ 9.24 განტოლება ღებულობს სახეს:

$$-dC/d\tau = K(C - C_{\text{ნაჯ}})^n \cdot S \quad (9.26)$$

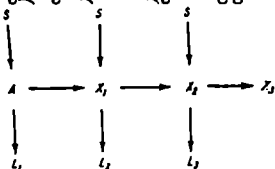
სადაც n - არის ქიმიური რეაქციის რიგი და დამოკიდებულია მარილის ბუნებაზე, გადაჯერებაზე, ტემპერატურაზე, მორევის სიჩქარეზე, ხსნარში მინარეების არსებობაზე და სხვა ფაქტორებზე. უმრავლეს შემთხვევაში $n = 1 \div 2$. მზა საკრისტალიზაციო ჩანასახების შეყვანისას ხსნარში უფრო ხშირად $n = 2$. დაბალი გადაჯერებისა და ძლიერი მორევისას კრისტალიზაცია მიმდინარეობს მეორე რიგით, მაგრამ ეს ყველა მარილზე არ ვრცელდება. პირობების მიხედვით 9.26 განტოლებაში K - ს მნიშვნელობა შეიძლება 10-ჯერ და 100-ჯერაც კი განსხვავებული იყოს.

ნახ.9.14-ზე bd მონაკვეთი (მრუდი 1) შეესაბამება ძირითადად კრისტალიზაციას, ხოლო de - გადაჯერების ნარჩენის მოხსნასა და გამოკრისტალბული მასის გადაკრისტალბას. უკანასკნელი ბორცვილდება თხევად და მყარ ფაზებს შორის დინამიკური წონასწორობის დამყარების ხარჯზე. ამის შედეგად იცვლება კრისტალური ნალექის გრანულომეტრული შედგენილობა - კრისტალები მსხვილდებიან და ზდებიან ერთგვაროვანი. ამის მიზეზია ის, რომ ფაზათა წონასწორობის დროს წერილი ნაწილაკები იხსნებიან, მსხვილი ნაწილაკები კი უფრო მსხვილდებიან.

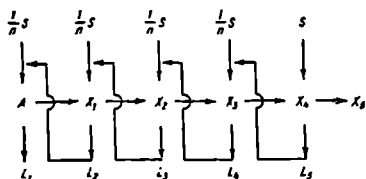
გადაკრისტალდება, რომელიც ფაზათა შორის არსებული დინამიური წონასწორობის ხარჯზე ხორციელდება, ორი სახისაა – ოსტეალდური და სტრუქტურული. პირველი ხორციელდება წვრილი და მსხვილი ნაწილაკების განსხვავებული ხსნადობის გამო. სტრუქტურული რეკრისტალიზაცია დაკავშირებულია კრისტალის ზედაპირის არასრულყოფილებასთან – მასზე დეფექტების არსებობასთან. რეკრისტალიზაციის ამ სახეზე მნიშვნელოვანი გავლენა აქვს ხსნად მინარევებს, რომლებიც აღსორბილებენ კრისტალის ზედაპირზე და შეუძლიათ საგრძნობლად დაამუხრუჭონ გადაკრისტალების პროცესი ან სრულიად ჩაშალონ ის.

9.6. კრისტალიზაციის გამოყენება მარილების გასაწმენდათ და მსგავსი თვისებების მქონე ელემენტების გასაყოფად

გადაკრისტალდება, რომელიც ხდება მარილის გახსნით სუფთა გამხსნელში და მისი ზელმეორე გამოკრისტალებით, პრაქტიკაში გამოიყენება კრისტალებში არაიზომორფული მინარევების შესამცილებლად. მარილების ღრმა გაწმენდისათვის ტარდება რამდენიმე თანამიმდევრული გადაკრისტალდება (ნახ. 9.16,ა). ასეთი წესით გასუფთავებული მარილის გამოსავალი საკმაოდ დაბალია. ამიტომ უფრო ხშირად გამოიყენება გადაკრისტალდება დედახსნარის დაბრუნებით წინმსწრებ ოპერაციაზე (ნახ. 9.16,ბ). გადაკრისტალების ამ სქემით კრისტალებში მინარევების შემცირების იგივე ხარისხის მისაღებად როგორც ა სქემით მიიღწევა საჭიროა კრისტალიზაციის საფეხურების რიცხვის გაზრდა, მაგრამ ამ შემთხვევაში მნიშვნელოვნად იზრდება სუფთა პროდუქტის გამოსავალი.



ნახ. 9.16. A მარილის მინარევისაგან გაწმენდის სქემა რამდენიმე მარტივი გადაკრისტალების გზით (ა); კრისტალიზაცია დედახსნარის დაბრუნებით (ბ); S – გამხსნელი; L – დედახსნარი; X – კრისტალები



მსგავსი თვისებების მქონე ელემენტების გაყოფისას საქმე გვაქვს იზომორფული მარილების კრისტალიზაციასთან, რომელთა გაყოფის კოეფიციენტების მნიშვნელობები ახლოსაა ერთმანეთთან. ამიტომ საჭირო გაყოფის ხარისხის მისაღწევად უნდა ჩატარდეს მრავალსაფეხურიანი წილადობრივი კრისტალიზაცია. ამ შემთხვევის კონკრეტული მაგალითები იხ. [40,42]–ში.

მე-9 თავის კითხვები და ამოცანები

1. 100 კგ აორთქლებულ ხსნარს, რომელიც შეიცავს 60% KNO_3 და 15% NaNO_3 , აციებენ 25°C . განსაზღვრეთ გამოლეკილი კრისტალების და დედახსნარის რაოდენობა და შედგენილობა თუ 25°C ხსნადობის დიაგრამა ხასიათდება შემდეგი წერტილებით: KNO_3 - ის ნაჯერ ხსნარში მარილის კონცენტრაცია 30%; NaNO_3 -ის ნაჯერ ხსნარში 48%; ევტონიკურ წერტილში ხსნარი შეიცავს 20% KNO_3 და 40% NaNO_3 . თითოეული მარილის ხსნადობის დამოკიდებულება მეორე მარილის კონცენტრაციისაგან მიღებულ იქნას სწორხაზოვნად.

პასუხი: გამოიყოფა 48,214 კგ KNO_3 , 51,786 კგ კი რჩება დედახსნარი KNO_3 და NaNO_3 კონცენტრაციით 22,759 და 28,965 % შესაბამისად.

2. შეელიტის კონცენტრატის სოდიანი ხსნარით დაშლის შედეგად ავტოკლავეში დებულობენ ხსნარს, რომელიც შეიცავს 15,2% Na_2WO_4 და 9% Na_2CO_3 . სოდის ნაწილის რეგენერაციისათვის ხსნარს აციებენ 0°C -მდე. განსაზღვრეთ ნალექის და დედახსნარის შედგენილობა და სოდის კრისტალიზაციის ხარისხი. სისტემა $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 0°C -ზე ხასიათდება შემდეგი მონაცემებით: სოდის ნაჯერი ხსნარი შეიცავს 7,0% Na_2CO_3 და წონასწორობაშია კრისტალჰიდრატთან $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. ნატრიუმის ვოლფრამატის ნაჯერი ხსნარი შეიცავს 31,3% Na_2WO_4 და წონასწორობაში იმყოფება კრისტალჰიდრატთან $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; ევტონიკური ხსნარი შედგება 2,1% Na_2CO_3 და 28,0% Na_2WO_4 . თითოეული მარილის ხსნადობის დამოკიდებულება მეორე მარილის კონცენტრაციისაგან შეიძლება მიღებული იქნას სწორხაზოვნად.

პასუხი: ნალექში მხოლოდ $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ -ია; სოდის კრისტალიზაციის ხარისხი 55,68%. დედახსნარი შეიცავს 16,0% Na_2WO_4 და 4,2% Na_2CO_3 .

3. რამდენი გრამი რკინის აჯასპი $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ შეიძლება მიღებულ იქნას 1000კგ 40%-იანი(FeSO_4 -ით) ხსნარით მისი გაციებისას 20°C -მდე. მარილის ხსნადობაა 20°C 26,3 გ უწყლო პროდუქტისა 100 გ წყალში?

პასუხი: 567კგ კრისტალჰიდრატი.

4. ბარიუმის ნიტრატის ზენაჯერ ხსნარში და მასიური კრისტალიზაციის კინეტიკის შესწავლისას 20°C მიღებულია შემდეგი მონაცემები:

$\tau - \tau_{\text{ნიღო}}$ წთ.....	4	8	12	17	20	24
$C_r - C_{\text{ნაჯ}}$	0,44	0,36	0,29	0,22	0,18	0,15

საწყისი გადაჯერება $C_{\text{გაღ}} - C_{\text{ნაჯ}} = 0,53\text{გ}/100\text{მლ } \text{H}_2\text{O}$. მიიღება, რომ კრისტალების ზედაპირი დროთა განმავლობაში მცირედ იცვლება, გაიანგარიშეთ კრისტალიზაციის პროცესის სიჩქარის მუდმივა, რომელიც აღწერილია პირველი რიგის განტოლებით:

$$K_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_{\text{გაღ}} - C_{\text{ნაჯ}}}{C_r - C_{\text{ნაჯ}}}$$

პასუხი: გრაფიკული მეთოდით გაანგარიშებით $0,043 \text{ წთ}^{-1}$ და $0,044 \text{ წთ}^{-1}$ უმცირეს კვადრატთა მეთოდით გაანგარიშებით.

5. რადიუმის ქლორიდის ბარიუმის ქლორიდით იზომორფული კრისტალიზაციის შესწავლისას 0°C -ზე მიღებულია შემდეგი მონაცემები მარილების კრისტალდებად გამოყოფის ხარისხისა და დაკრისტალბების პროცესზე:

დალექვა, %

BaCl ₂	6,49	12,95	22,71	32,70	50,98	76,9
RaCl ₂	26,56	44,15	61,36	72,27	85,62	94,45

განსაზღვრეთ ემორჩილება თუ არა კრისტალიზაცია ჰომოგენურ ან ჰეტეროგენულ განაწილების კანონს, კრისტალიზაციის კოეფიციენტების გათვლილი მნიშვნელობების მიხედვით.

პასუხი: დაცულია ჰომოგენური განაწილება, $\lambda = 5,48$.

თავი 10. მესტრატეგიული პროცესების საფუძვლები.

10.I ზოგადი ცნებები და ტერმინოლოგია.

მდნეულთა მესტრატეგიული დამუშავებისას ზდება: ღარიბი ხსნარებიდან ლითონის გამოყოფა თანმზლები ელემენტების გარეშე და კონცენტრირებული ხსნარების მიღება, ნაერთთა ზედმიწევნით გაწმენდა, თვისობრივად ახლომდგომი ელემენტების გაყოფა.

მესტრატეგია (თხევადი) – არის ლითონთა ნაერთების წყალხსნარებიდან თხევად ორგანულ ფაზაში მათი გამოყოფის პროცესი. რეესტრატეგია კი – – მესტრაგირებული ლითონის გადაყვანა ორგანული ფაზიდან ისევე წყალხსნარში და ორგანული ფაზის დაბრუნება მესტრატეგიის ციკლში ნახ. 10.1.

მესტრატეგიას ატარებენ უწყვეტ რეჟიმში მომუშავე მარტივ აპარატებში. პროცესის ავტომატიზირება იოლია. მესტრაგენტის მრავალჯერადი მომმარება უზრუნველყოფს მესტრატეგიის გამოყენების ეკონომიკურობას.

ამჟამად ჰიდრომეტალურგიაში მესტრატეგიას იყენებენ მდნებიდან ურანის, ინდიუმის, თალიუმის, გერმანიუმის, ტელურის ამოღებისა და გაწმენდისათვის, სპილენძის გამოყოფისათვის, კობალტისა და ნიკელის ამოღებისა და დაშორი-შორებისათვის, ტიტანისა და ნიობიუმის, ცირკონიუმის და ჰაფნიუმის, მოლიბდენისა და რენიუმის ამოღებისა და დაშორიშორებისათვის, იშვიათ მიწათა და პლატინის ჯგუფის ლითონთა ამოღების და გაწმენდისათვის.

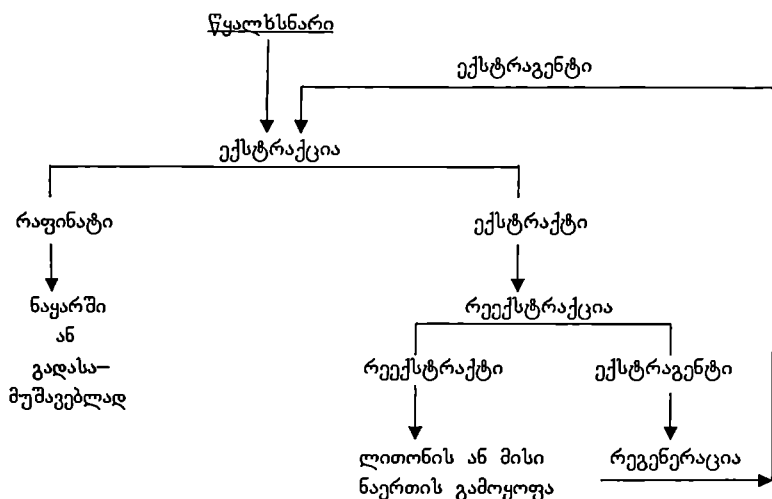
მესტრატეგიის გამოყენება ამარტივებს ჰიდრომეტალურგიულ პროცესებს.

ზოგიერთი ტერმინის განსაზღვრა:

მესტრაგენტი – თხევადი ორგანული ნივთიერებაა (მჟავები, სპირტები, კეტონები და სხვ.), რომელიც გამოსაყოფ ლითონთან წარმოქმნის კომპლექს ან მარილს, რომლებიც მასში იხსნებიან.

განმაზავებელი – წყალში უხსნადი თხევადი ორგანული ნივთიერება, რომელიც გამოიყენება მყარი ექსტრაგენტის გასახსნელად. გავრცელებული განმაზავებელია – ნავთი, ქსილოლი, უაიტ–სპირტი და სხვა. უმეტესად განმაზავებელი არ ურთიერთქმედებს გამოსაყოფ ლითონთან.

გამომპარილებელი – არაორგანული ნივთიერებაა (ჩვეულებრივ ელექტრილიტი), რომელიც აუშვობებს ექსტრაქციის მაჩვენებლებს. წყალხსნარში მისი დამატება ხელს უწყობს ადვილად ექსტრაგირებადი არადისოცირებული მოლეკულების ან ექსტრაგირებადი კომპლექსების წარმოქმნას.



ნახ.10.I. ხსნარიდან ლითონის ექსტრაქციული გამოყოფის პრინციპული სქემა.

ექსტრაქტი და რაფინატი არის ექსტრაქციის შემდეგ მიღებული წყლიანი და ორგანული ფაზა შესაბამისად.

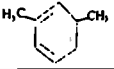
რეექსტრაქტი – რეექსტრაქციის შემდეგ მიღებული წყლიანი ფაზა, რომელშიდაც გადასულია ლითონი.

ექსტრაგენტს უნდა ახასიათებდეს კარგი ექსტრაქციული უნარი და გამო-
საყოფი ლითონის მიმართ კარგი სელექტიურობა, აგრეთვე წყალში, მჟავათა
წყალხსნარებში და ტუტეებში დაბალი ხსნადობა, რათა შემცირდეს მისი
დანაკარგი. მნიშვნელოვანია ექსტრაგენტის ადვილი რეგენერაციის უნარი და
მდგრადობა წყალხსნარში (არ უნდა დაიფანგოს ან აღდგეს, არ უნდა
განიცდიდეს ჰიდროლიზს).

ფაზათა უკეთესი გაყოფისათვის აუცილებელია ექსტრაგენტს (გამხსნელის
გარეშე) ჰქონდეს დაბალი სიბლანტე და წყლიანი ფაზისაგან განსხვავებულობის
სიმკვრივით. ექსტრაგენტი არ უნდა იყოს ადვილად აქრორადი, აალებადი და
ტოქსიკური.

ცხრილი 10.1

ზოგიერთი ექსტრაგენტისა და გამხსნელის ფიზიკური თვისებები

ექსტრაგენტი ან გამხსნელი	ფორმულა	მოლეკ- მასა, გ	სიბლან- ტე,	სიმკვრივე, გ/სმ ³	ტემპერატურა, °C		წყალში ხსნა- ლობა, %
					დუღი- ლის	აღუ- ბის	
ტრიბუთილფოსფატი (TBP)	$(C_4H_9O)_3PO$	266,3	3,41	0,977	289	145	0,6*
მეთილიზობუთილკეტონი (MIBC)	$CH_3 - \overset{\overset{O}{ }}{C} - C_4H_9$	100,2	—	0,800	115	27,2	0,7–2,2
კაპრილის მჟავა	$C_7H_{15}COOH$	144,2	5,82	0,908	239	—	0,079
ციკლოპექსანონი		98,1	2,45	0,95	156	33,9	≈2,4
ტრიოქტილამინი (TOA)	$(C_8H_{17})_3N$	353,0	—	0,805	≈340	≈145	≈1,0
ოქტილის მჟავა	$C_8H_{17}OH$	130,2	10,64	0,82	196	—	0,06
მეტა-ქსილოლი		106,2	0,61	0,82	139	27,0	≈0,02
ნავთი	—	—	—	0,82	210– –250	≈65	—
უაიტ-სპირტი**	—	—	—	—	150– –190	25,6	—

* მჟავებში ხსნადობა დაახლოებით ერთი რიგით ნაკლებია

** ნავთის ფრაქცია დუდილის დაბალი ტემპერატურით;

განმაზავებელს იყენებენ ექსტრაგენტის სიმკვრივის და სიბლანტის შესამოცირებლად. უფრო ხშირად განმაზავებლად იყენებენ ნავთს (უმჯობესია პიდრი-რებული ნავთი). ამინებით ექსტრაქციის შემთხვევაში იყენებენ ღეცილისა და ოქტილის სპირტებიან ნავთს და სხვა განმაზავებლებს (იხ. ცხრილი 10.1).

განაწილების კოეფიციენტი D არის ამოსაღები ელემენტის საერთო ანალიზური კონცენტრაციების თანაფარდობა ორგანულ და წყლიან ფაზებში წონასწორობის დამყარებისას:

$$D = \sum C_{(ორგ)} / \sum C_{(წყ)} \quad (10.1)$$

სადაც $\sum C_{(ორგ)}$ და $\sum C_{(წყ)}$ არიან სხვადასხვა ქიმიურ ფორმაში არსებულ ელემენტის ჯამური კონცენტრაციები შესაბამის ფაზებში. კერძო შემთხვევაში, როდესაც ორივე ფაზაში ექსტრაგირებადი ნივთიერება ერთნაირი შემადგენლობისაა (ერთნაირ ქიმიურ ფორმაში იმყოფება) (10.1) გამოსახულება მარტივდება:

$$D = K_d = C_{ორგ} / C_{წყ} \quad (10.2)$$

K_d გამოსახავს **ნერნსტის** ცნობილ **განაწილების კანონს**.

წონასწორობის პირობებში: $\mu_{(წყ)}^0 + RT \ln a_{(წყ)} = \mu_{(ორგ)}^0 + RT \ln a_{(ორგ)}$, აქედან წონასწორობის მუდმივა $K_{\text{წ}} = a_{(ორგ)} / a_{(წყ)} = C_{(ორგ)} \gamma_{(ორგ)} / C_{(წყ)} \gamma_{(წყ)} = \exp(\mu_{(წყ)}^0 - \mu_{(ორგ)}^0) / RT$. თუ $K_{\text{წ}}$ -ის მნიშვნელობას ჩავსვამთ (10.2)-ში გამართვების შემდეგ მივიღებთ: $K_d = K_{\text{წ}} \cdot \gamma_{(წყ)} / \gamma_{(ორგ)}$. განზავებული ხსნარებისათვის, როდესაც $\gamma_{(წყ)} = \gamma_{(ორგ)} = 1$ გვექნება: $D = K_d = K_{\text{წ}} = C_{ორგ} / C_{წყ}$, ანუ მიიღება (10.2) გამოსახულება.

გაყოფის ხარისხი β არის ორი დასაშორიშორებელი ლითონის განაწილების კოეფიციენტების ფარდობა: $\beta = D_1 / D_2$. პრაქტიკულად გამოყენებული სისტემებისათვის $\beta \geq 2$.

ამოღების ანუ ექსტრაქციის ხარისხი E არის ნივთიერების ამოღების რაოდენობა ორგანულ ფაზაში მისი საერთო რაოდენობიდან ორივე ფაზაში. ფაზების ერთგვარი მოცულობების დროს:

$$E = (C_{ორგ} \cdot 100) / (C_{ორგ} + C_{წყ}) = [(C_{ორგ} / C_{წყ}) \cdot 100] / [(C_{ორგ} / C_{წყ}) + 1] = D \cdot 100 / (D + 1) \quad (10.3)$$

$$\text{ფაზების განსხვავებული მოცულობების დროს: } E = \frac{100D}{D + V_{\text{ფგ}} / V_{\text{ორგ}}} \quad (10.4)$$

10.2 ექსტრაგენტების კლასიფიკაცია

წყალხსნარებში იონები ჰიდრატირებულია. ისინი მდგრადობას ინარჩუნებენ წყლიან ფაზაში. ორგანულ ფაზაში კი მათი გამოყოფა ხდება იმ შემთხვევაში, თუ პროცესს თან ახლავს საექსტრაქციო სისტემის ჯიბის ენერგიის შემცირება. ეს პირობა შესრულდება, თუ ექსტრაგენტად გამოყენებულია ორგანული ნაერთი, რომელთანაც გამოსაყოფი იონის ურთიერთქმედებისას კომპენსირდება ჰიდრატაციის ენერგია. ასეთი ორგანული ნაერთები იყოფა ორ ჯგუფად:

1. ნეიტრალური ექსტრაგენტები, რომელთა მოლეკულები გამოსაყოფ იონთან წარმოქმნიან უფრო მდგრად კოორდინაციულ (დონორულ-აქცეპტორულ) ბმას, ვიდრე წყლის მოლეკულები (ანუ ექსტრაგენტის მოლეკულების სოლვატაციის ენერგია ჭარბობს ჰიდრატაციის ენერგიას);

2. ორგანული მჟავები, ტუტეები და მათი მარილები, რომელთაც აქვთ უნარი წყალხსნართან კონტაქტის დროს ჩაანაცვლონ ექსტრაგენტში არსებული ერთსახელა იონი (ანიონი ან კათიონი). ორგანული ფაზიდან წყალხსნარში გადასვლისას კი აუცილებელ პირობას წარმოადგენს იონთა უფრო მაღალი ჰიდრატაციის ენერგია, ვიდრე წყალხსნარიდან გამოყოფის დროს. ამ ჯგუფის ექსტრაგენტებს თხევად იონგამცვლელებს უწოდებენ. ისინი იყოფიან კათიონ – და ანიონგამცვლელებად. ამრიგად გამოსაყენებელი ექსტრაგენტის მიხედვით ექსტრაქციული პროცესების კლასიფიცირება შეიძლება სამ ძირითად ჯგუფად:

1. ექსტრაქცია ნეიტრალური ექსტრაგენტებით
2. ანიონგაცვლითი ექსტრაქცია
3. კათიონგაცვლითი ექსტრაქცია

გარდა ამისა აღსანიშნავია იშვიათი შემთხვევები, როცა ექსტრაქციას თან არ ახლავს ქიმიური ურთიერთქმედება და განიხილება როგორც უბრალო ფიზიკური განაწილების შემთხვევა. ასე ექსტრაგირდება სიმეტრიული კოვალენტური მოლეკულები (I_2 , $GeCl_4$), რომელთა ხსნადობა ორგანულ განმზავებლებში (ნავ-

თში) უფრო მაღალია კიდრე წყალში. ამ ტიპს მიეკუთვნება აგრეთვე სუსტი მჟავების ექსტრაქცია, თუ მათი დისოციაცია მთლიანად დათრგუნულია ძლიერი მჟავების არსებობით. მაგ. მჰარმჟავას CH_3COOH მოლეკულები სუსტად არის ჰიდრირებული მინერალური მჟავების თანაარსებობისას და ექსტრაგირდება უბრალო ფიზიკური განაწილების წესით.

10.3. ექსტრაქცია ნეიტრალური ექსტრაგენტებით.

ნეიტრალურ ექსტრაგენტს მიეკუთვნება ორგანული ნაერთები, რომელთა შემადგენლობაში არის დონორულ-აქცეპტორული უნარის მქონე აქტიური ატომები. ისინი შეიძლება დაიყოს ჟანგბადშემცველ (C=O) აზოტშემცველ (N:) და გოგირდშემცველ (S) ნაერთებად.

ჟანგბადშემცველი ექსტრაგენტები შედარებით მრავალრიცხოვანი ჯგუფია, რომელიც ჰიდრომეტალურგიაში გამოიყენება. მათ მიეკუთვნება ისეთი სპირტები R-O-H , რომელთა R რადიკალში ნახშირბადის რიცხვი 6-დან 12-მდე მერყეობს. ხშირად იყენებენ ტექნიკურ ფრაქციას C_7-C_9 .

მარტივი ეთერები R-O-R ; **კეტონები** $\text{R}_2\text{C=O}$. კეტონებს შორის მრეწველობაში ფართოდ გამოიყენება MIBC და ციკლოჰექსანონი (ცხრილი 10.1)

ექსტრაგენტები ცენტრალური ფოსფორის ატომით (P=O) მათ შორის ორთოფოსფორმჟავას ნეიტრალური ეთერები. ნეიტრალურ ექსტრაგენტებიდან ყველაზე გავრცელებულია TBP $(\text{RO})_3\text{P=O}$ (ცხრილი 10.1), ამ ჯგუფს ასევე მიეკუთვნება ნაერთები, რომლებშიც RO ჯგუფის ნაცვლად ალკილის რადიკალია, მაგ., სამი RO ჯგუფის ჩანაცვლებისას წარმოიქმნება ტრიალკილფოსფინოქსიდი $\text{R}_3\text{P=O}$, რომელსაც მიეკუთვნება, ტრიოქტილ-ფოსფინოქსიდი $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{P=O}$.

ექსტრაგენტები ცენტრალური გოგირდის ატომით (S=O). სულფოქსიდების ჯგუფს $\text{R}_2\text{S=O}$ მიეკუთვნება დიალკილ-სულფოქსიდი $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{S=O}$.

ჟანგბადშემცველი ექსტრაგენტები ცენტრალური N, As, Sb ატომით და აქტიური ჯგუფით $\geq \text{O}$, გამოირჩევა მაღალი ექსტრაქციული თვისებებით.

ზემოთ განხილულ ჟანგბადშემცველ ექსტრაგენტებში ელექტრონული ღრუბელი გადაწეულია ჟანგბადისაკენ. ექსტრაქციული უნარი დამოკიდებულია ჯგუფის პოლარობაზე და ჟანგბადის სტერიულ (სიერცობრივ) შეღწევადობაზე. მაგ., მარტივ ეთერებს კათიონის ნაკლები სოლვატაციის უნარი აქვთ, მის მოლეკულაში $\text{R}-\text{O}-\text{R}$ ჟანგბადთან ძნელად შეღწევადობის გამო. ფოსფორმჟეას კეტონებსა და რთულ ეთერებში კი ჟანგბადის ატომები ადვილად შეღწევადია, რადგან ტრისინი ნახჭურბადთან ან ფოსფორთან დაკავშირებულია ორმაგი ბმით ($-\text{C}=\text{O}$ და $-\text{P}=\text{O}$), უფრო ვრცლად იხ. [1,2]-ში.

ექსტრაგენტები დონორული აზოტის ატომით. მათ მიეკუთვნება ამინები, რომელნიც ამიაკის ალკილური წარმოებულია. ამიაკში ალკილის რადიკალებით ჩანაცვლებული პროტონების რაოდენობის მიხედვით, განასხვავებენ პირველად, მეორეულ და მესამეულ ამინებს: RNH_2 , R_2NH , და R_3N .

აზოტის მაღალი ელექტრონულ-დონორული თვისების გამო, ამინები ადვილად გაჯერდებიან მჟავებით, წარმოქმნიან რა მარილებს, რომლებიც წყალხსნარებში მჟავას ანიონს ცვლიან ლითონშემცველ ანიონებზე. ამიტომ, ამინებს ჩვეულებრივ, მიაკუთვნებენ ანიონგამცვლელ ექსტრაგენტების ჯგუფს.

ექსტრაგენტები გოგირდის დონორული ატომით. ამ ჯგუფს მიეკუთვნება სხვადასხვა ორგანული სულფიდები-დიბუთილსულფიდი (C_4H_9)₂S, დიფენილსულფიდი (C_6H_5)₂S და ციკლური სულფიდები. უკანასკნელებს მიეკუთვნება თიოფანის და თიოფენის ნაწარმები.

ორგანული სულფიდების დიდი რაოდენობა მიიღება ნავთობგადამუშავების ნარჩენებისაგან. ისინი პერსპექტიული ექსტრაგენტებია ისეთი ელემენტებისათვის, როგორიცაა სპილენძი, ვერცხლი, ოქრო და სხ.

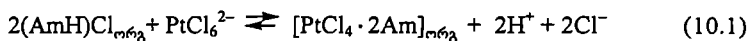
10.3.1 ნეიტრალური ექსტრაგენტებით მიღებული ნაერთთა ტიპები.

ნეიტრალური ექსტრაგენტების აქტიური ჯგუფები რეაგირებენ მხოლოდ კათიონებთან (H^+ ან ლითონის კათიონებთან). ქვემოთ განხილულია ნეი-

ტრალური ექსტრაგენტებით მარილებისა და მჟავების ექსტრაქციის ყველაზე ტიპური შემთხვევები.

მარილების ექსტრაქცია უმეტესად გავრცელებულია ექსტრაქციის სოლვატური ტიპი. ექსტრაგენტის მოლეკულა პოლარული ჯგუფით უერთდება მარილის არადისოცირებულ ნეიტრალურ მოლეკულის კათიონს. ექსტრაგენტის მიერთებული მოლეკულების რიცხვი განისაზღვრება ლითონის კათიონის მდგრადი საკოორდინაციო რიცხვით (უმეტესად ის ექვსის ტოლია). სოლვატური ტიპი დამახასიათებელია TBP, ფოსფინოქსიდების, N-ოქსიდების და კეტონებისთვის, რომლებიც შეიცავენ მაღალპოლარულ ჯგუფებს.

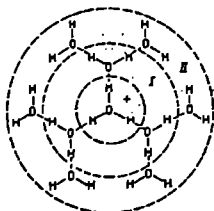
ლითონები, რომლებსაც აქვთ უნარი წარმოქმნან მდგრადი კოორდინაციული კავშირი ლითონ-აზოტს შორის, მაგალითად პლატინის ჯგუფის ლითონები, წარმოქმნის ექსტრაგირებულ კომპლექსებს, რომელთა საკოორდინაციო სფეროში შედის ამინების მოლეკულები:



წყლიანი ფაზიდან ორგანულ ფაზაში მოლეკულების გადასვლისას ენერგიის ხარჯი კომპენსირდება ექსტრაგენტისაგან ამ მოლეკულების სოლვატაციის ენერგიით. ექსტრაქციისათვის უკეთესი პირობები იქმნება მაშინ, როდესაც ხსნარში არის ნეიტრალური მოლეკულები. ამას ხელს უწყობს ხსნარში თანამოსახელე იონის მაღალი კონცენტრაცია (ნიტრატების შემთხვევაში, NO_3^- იონები). ეს მიიღწევა ჭარბი აზოტმჟავის ნიტრატების შეყვანით, რომელნიც გამოპარილებას უწყობს ხელს.

10.3.2 მჟავას ექსტრაქცია ნეიტრალური ექსტრაგენტებით

ლითონშემცველ მჟავათა (HReO_4 ; H_2TaF_7 ; HFeCl_4 ; H_2PtCl_6 და სხ.) ნეიტრალური ექსტრაგენტით ექსტრაქციის დროს წარმოქმნილ ნალექთა შედგენილობა დამოკიდებულია ექსტრაგენტის მჟავას სიმძლიერესა და ფუძიანობაზე (აქცეპტორულ-დონორულ უნარზე). წყალხსნარში H^+ ჰიდრატირებული იონის – ჰიდროქსონიუმის $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ არსებობისას, რომელსაც



ნახ.10.2. ჰიდროქსონიუმის H_3O^+ იონი, გარშემორტყმული I და II ჰიდრატული გარსით.

აკრავს მეორე ჰიდრატული გარსი (ნახ.10.2.), ექსტრაგენტის მაღალი ფუძიანობისას მისმა მოლეკულამ შეიძლება გამოდევნოს მთელი წყალი პროტონის ჰიდრატული გარსიდან და წარმოქმნას SH^+ კათიონი (S-ექსტრაგენტი).

პირველი ჰიდრატული გარსიდან წყლის გამოძევების დროს წარმოიქმნება $\text{H}_3\text{O} \cdot \text{S}^+$ და $\text{H}_3\text{O} \cdot 2\text{S}^+$ კათიონები, ხოლო წყლის გამოძევებისას მხოლოდ მეორე გარსიდან – $\text{H}_3\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{qS}^+$ (უმეტესად $\text{q}=3$).

წყლის სრული გამოძევება რეალიზდება მაღალი ფუძიანობის მქონე ექსტრაგენტების გამოყენებისას, როგორცაა ამინები და N-ოქსიდები. ამ შემთხვევაში მჟავათა ექსტრაქციისას წარმოიქმნება მარილები $[\text{R}_3\text{NH}]^+\text{A}^-$ და $[\text{R}_3\text{NOH}]^+\text{A}^-$.

სუსტი და საშუალო მჟავების ექსტრაქციის დროს, როცა პროტონსა და ანიონს შორის სწრაფვა დიდია, ხოლო ექსტრაგენტის ფუძიანობა შედარებით მცირე, შეიძლება წარმოიქმნას $\text{S} \cdot \text{HA}$ ნაერთი. ორგანულ ფაზაში მჟავას არადისოცირებული მოლეკულების წარმოქმნას ხელს უწყობს ამ ფაზის დაბალი დიელექტრიკული მუდმივა (ϵ) და წყალთან შედარებით ნაკლები დისოციაციის უნარი.

ფოსფოროქსიდების ტიპის საშუალოფუძიანი ექსტრაგენტები. (მაგ. ტრიოქტილფოსფინოქსიდი TOPO), აძევენ რა წყალს პირველი გარსიდან, წარმოქმნის $[\text{H}_3\text{O} \cdot \text{TOPO}]^+$ ან $[\text{H}_3\text{O} \cdot 2\text{TOPO}]^+$ კათიონებს. დაბალფუძიან ექსტრაგენტებს TBP და კეტონებს შეუძლიათ წყლის გამოძევება მხოლოდ მეორეული გარსიდან. ამიტომ მათთვის დამახასიათებელია $[\text{H}_3\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{TBP}]^+$ და $[\text{H}_3\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{Ket}]^+$ შემადგენლობის კათიონები.

ყველა სხვა შემთხვევაში წყალბადის იონები ორგანულ ფაზაში გადადიან წყლის მოლეკულების განსაზღვრული რაოდენობის მქონე ჰიდრატირებული იონის სახით და წარმოქმნიან $[\text{H} \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot \text{qS}]^+$ კათიონს. ნეიტრალური ექსტრაგენტებით მჟავათა ექსტრაქციის ამ ტიპს ჰიდრატულ-სოლვატურს უწოდებენ. როგორც ზემოთ არის მითითებული, TBP-ით ექსტრაქციის დროს უმეტესად წარმოიქმნება $[\text{H}_3\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{TBP}]^+$ კათიონი.

ჰიდროქსონიუმის კათიონს უერთდება TBP-ს მხოლოდ სამი, იშვიათად კი ოთხი მოლეკულა, წარმოქმნილ მსხვილ კათიონს კი უერთდება ანიონები. TBP ახდენს ჰიდრატულ-სოლვატური ტიპის ექსტრაქციას რენიუმის, ტანტალის და ნიობიუმის შემცველი ანიონების ReO_4^- , HTaF_7^- , HNbF_7^- მჯავა ხსნარებიდან.

მჟავათა ექსტრაქციისას ზოგჯერ შეინიშნება ზესტეჟიომეტრიული ექსტრაქცია. წარმოქმნილ ნეიტრალურ ექსტრაგენტის მარილს შეუძლია მჟავას ექსტრაგირება მარილის ანიონისა და მჟავას შორის წარმოქმნილი წყალბადური ბმის ხარჯზე: $(\text{SH}^+)A^-\dots\text{HA}$. მჟავას მიერთებულ ანიონს შეუძლია წარმოქმნას წყალბადური ბმა მომდევნო მჟავა მოლეკულასთან:



10.4 ანიონგაცვლითი ექსტრაქცია

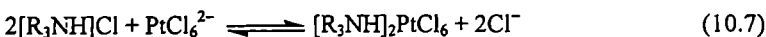
ჰიდრომეტალურგიაში გამოყენებული სუფთა ანიონგაცვლითი ტიპის ექსტრაგენტები ამონიუმის ფუძეების მეოთხეული მარილებია. ისინი ამონიუმის იონის NH_4^+ ნაწარმია, რომელშიაც ოთხივე პროტონი ჩანაცვლებულია ალკილის რადიკალით. ეს ძლიერი ფუძეებია, რომელნიც მჟავასთან კონტაქტისას წარმოქმნიან ისეთ მარილებს, რომლებსაც აქვთ უნარი მოახდინონ ანიონური გაცვლა. ყველაზე გავრცელებული მარილები შეიცავენ კათიონებს: ალკილის ($\text{C}_7 - \text{C}_9$ და სხ.), მეთილის (CH_3) და ბენზილის ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$) რადიკალებს.

მეოთხეული ამონიუმის ფუძეების მარილები ლითონთა ანიონის ექსტრაგირებას ახდენს ფაზათაშორის იონური გაცვლის რეაქციის მიხედვით:



სადაც n - ლითონშემცველი ანიონის მუხტია, m - მეოთხეული ამონიუმის ფუძემარილის - NH_4Y -ის ანიონის მუხტია, Y - მჟავას ანიონია.

ამინების მარილებს აქვთ მათი ანიონების ლითონშემცველ ანიონებზე გაცვლის უნარი:



ჰიდრომეტალურგიაში გამოყენებული ამინები შეიცავენ ნახშირწყალბადების რადიკალებს, ნახშირბადის ატომების რაოდენობით $7 \div 9$ -მდე. ყველაზე ხშირად იყენებენ მესამეულ ამინებს, კერძოდ ტრიალკილამინს $(C_7H_{15} + C_9H_{17})_3N$.

ექსტრაქციაზე დიდ გავლენას ახდენს ნახშირწყალბადების ჯაჭვის განშტოება, რომელიც აზოტის ატომის ეკრანიების გამო ქმნის სტერიულ (სივრცით) სიძნელეებს.

პირველადი, მეორეული და მესამეული ამინის მარილები ნორმალური ალკილის რადიკალებით, აგრეთვე მეოთხეული ამონიუმის მარილები ჩვეულებრივ გამხსნელებში (ნავთი და სხ.) ხასიათდებიან შეზღუდული ხსნადობით. მის გასაუმჯობესებლად ორგანულ ფაზაში უმატებენ $5 - 15\%$ სპირტებს გრძელი ნორმალური ჯაჭვით. იმავე მიზნით ზოგჯერ უმატებენ TBP-ს. ამინების მარილების ხსნადობა ანიონების მიხედვით სუსტდება შემდეგი მიმდევრობით: $SO_4^{2-} > Cl^- > NO_3^-$

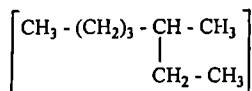
10.5 კათიონგაცვლითი ექსტრაქცია

ამ ჯგუფს მიეკუთვნება ორგანული მჟავებით, მათი მარილებით და ხელატ-წარმომქმნელი რეაგენტებით ლითონთა კათიონების ექსტრაქცია. ექსტრაქციის ტიპი მდგომარეობს ფაზათა გამყოფ საზღვარზე საექსტრაქციო ლითონის იონის ექსტრაგენტის კათიონზე გაცვლაში, მაგ. კობალტის კათიონის ექსტრაქცია ცხიმოვანი რიგის მჟავების ნატრიუმის მარილებით (ნატრიუმის საპნით):

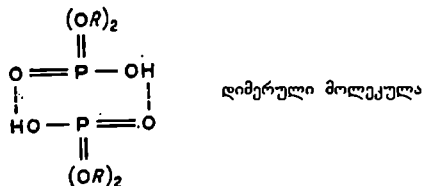


კათიონის ორგანულ ფაზაში გადასვლისას ენერგიის ხარჯი კომპენსირდება იმავე ნიშნის იონის გადასვლით ორგანული ფაზიდან წყლიან ფაზაში.

გავრცელებულ კათიონგამცვლელ ექსტრაგენტებს (თხევად კათიონგამცვლელებს) წარმოადგენენ ცხიმოვანი რიგის მჟავები (და მათი მარილები) რადიკალის ჯაჭვში ნახშირბადის ატომების რიცხვით 7-დან 9-მდე; ნაფტენური მჟავები და მათი მარილები ალკილფოსფორმჟავები. უკანასკნელში ფართოდ გამოიყენება დი-2-ეთილჰექსილფოსფორის მჟავა $(RO)_2-P \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{smallmatrix}$ სადაც R არის:



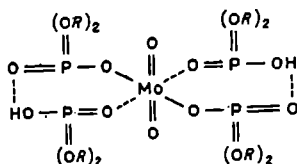
ორგანულ მჟავებს იყენებენ ინერტულ გამხსნელებში განზავების შემდეგ (ნავთში და სხ.). ისინი ორგანულ ფაზაში იმყოფებიან დიმერიზებულ ფორმით, რაც განპირობებულია მჟავას პროტონსა და $\text{P}=\ddot{\text{O}}$ და $\text{C}=\ddot{\text{O}}$ შორის წყალბადური ბმებით:



სუსტმჟავა გარემოში ექსტრაგენტი ახდენს კათიონების ექსტრაგირებას კათიონგაცვლითი მექანიზმით. თუმცა, იმის გამო, რომ მჟავას ფოსფორილის ჯგუფი ($\text{P}=\ddot{\text{O}}$) პოლარულია და ჟანგბადი ელექტრონების დონორია, შესაძლებელია კათიონთან მჟავას დამატებითი მოლეკულების მიერთება (სოლვატაცია) კათიონის მაქსიმალური საკოორდინაციო რიცხვამდე (ჩვეულებრივ 6-მდე). მაგ. ბოლიბდენის კათიონის ექსტრაქცია:



მიღებული ნაერთის სტრუქტურული ფორმულაა:



მოლეკულათა დამატებითი კოორდინაციის შემთხვევაში ლითონის კათიონების ორგანულ ფაზაში გადასვლისას ენერგიის ზარჯი კომპენსირდება არა მარტო ხსნარში პროტონის ექვივალენტური გადასვლით, არამედ კათიონით მჟავის მოლეკულების სოლვატაციის ენერგიით. სტრუქტურული ფორმულიდან

ჩანს, რომ ალკილფოსფორის მჟავას დიმერის ანიონი – ბიდენტატური ლიგანდია, რაც განაპირობებს შიგთქმობის ნაერთის (ხელატის) წარმოქმნას.

ხელატწარმოქმნელ რეაგენტების მოლეკულებში ერთდროულად არის ჯგუფები, რომლებიც ლითონის კათიონთან წარმოქმნიან როგორც ვალენტურ, ისე კოორდინაციულ ბმებს. ვალენტური ბმის წარმოქმნის უნარი ახასიათებთ:

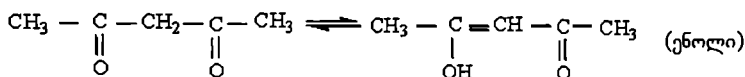
– COOH ; – SO_3H ; $=\text{POOH}$; $=\text{NOH}$ (ოქსიმური ჯგუფი); $-\text{OH}$ (სპირტული ჯგუფი ან ენოლური ჰიდროქსილი), $-\text{SH}$ და ზოგიერთი სხვა ჯგუფები. ყველა ისინი შეიცავს მოძრავ წყალბადის ატომს, რომელიც კომპლექსის წარმოქმნისას ჩანაცვლდება ლითონით.

კოორდინაციული ბმების წარმოქმნის უნარი გააჩნიათ კეტონურ ჯგუფს $-\text{C}=\text{O}$ ამინოჯგუფებს $-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$; $\equiv \text{N}$; ოქსიმურ ჯგუფს $=\text{NOH}$. სპირიტის მოლეკულის ჰიდროქსილის ჟანგბადს და სხ. უმეტესად ექსტრაქციისათვის იყენებენ ხელატწარმოქმნელ რეაგენტებს, რომლებიც სუსტი მჟავებია (დისოციაციის მუდმივა ნაკლებია $10^{-3} - 10^{-4}$).

მნიშვნელოვანი ხელატწარმოქმნელი რეაგენტები:

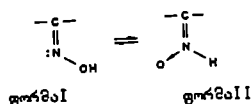
1. β-დიკეტონები:

ა) აცეტილაცეტონი

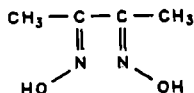


ბ) ტენიოლტრიფტორაცეტონი (და სხ. იხ. [1,2]-ში).

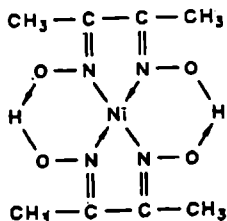
2. **ოქსიმები.** ამ კლასის დამახასიათებელი ოქსიმური ჯგუფი არსებობს ორ ტაუტომერულ ფორმაში:



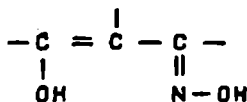
მე-II ფორმის წყალბადი შეიძლება ჩანაცვლებულ იქნეს ლითონით. ოქსიმების კლასს მიეკუთვნება დიმეთილგლიოქსიმი (ჩუგაევის რეაქტივი):



ეს რეაქტივი სპეციფიკურია Ni, Pd(II), Fe(II)-ისთვის. ნიკელთან წარმოქმნილი კომპლექსების სტრუქტურული ფორმულა ასეთია:



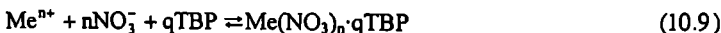
3. ოქსიოქსიმები. მათი მოლეკულა შეიცავს ორ აქტიურ ჯგუფს – ოქსიმისა და ჰიდროქსილის:



ჰიდრომეტალურგიაში გამოიყენება LIX (“ლიქს”-ის) ტიპის ექსტრაგენტი, რომელიც ოქსიოქსიმების კლასისაა. სპილენძის ექსტრაქციისთვის გამოიყენება LIX – 63 (5 , 8 დიეთილ–7–ჰიდროქსი–6–დოდეკანოქსიმი) [1,2]. ხელატწარმოქმნელი რეაგენტების უპირატესობა მათ მაღალ სელექტიურობაში მდგომარეობს. ამიტომ მათ უმეტესად საანალიზოდ იყენებენ.

10.6. წონასწორობა ნეიტრალური ექსტრაგენტებით ექსტრაქციისას

განვიხილოთ ეს შემთხვევა TBP–თი ექსტრაქციის მაგალითზე:



Me^{n+} და TBP–ს დაბალი კონცენტრაციების შემთხვევაში ($\gamma_{\text{Me}^{n+}} = \gamma_{\text{TBP}} = 1$)

$$K_c = [\text{Me}(\text{NO}_3)_n \cdot q\text{TBP}]_{\text{ორგ}} / ([\text{Me}^{n+}]_{\text{წყ}} \cdot [\text{TBP}]_{\text{ორგ}}^q \cdot [\text{NO}_3^-]^n)$$

განაწილების კოეფიციენტის განმარტების თანახმად მოცემული შემთხვევისათვის:

$$D = [\text{Me}(\text{NO}_3)_n \cdot q\text{TBP}]_{\text{ორგ}} / [\text{Me}^{n+}]_{\text{წყ}} \quad \text{მაშინ} \quad K_c = D / ([\text{TBP}]_{\text{ორგ}}^q [\text{NO}_3^-]^n)_{\text{წყ}}).$$

$$\text{თუ } [\text{NO}_3^-] = \text{const}, \quad D = K' [\text{TBP}]_{\text{ორგ}}^q, \quad \text{სადაც } K' = K_c [\text{NO}_3^-]^n$$

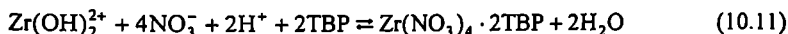
$$\text{ხოლო } \lg D = \lg K' + q \lg [\text{TBP}]^{\text{ორგ}} \quad (10.10)$$

ეს არის სწორი ზაზის განტოლება და დახრის კუთხით შეიძლება განისაზღვროს სოლვატური რიცხვის მნიშვნელობა.

TBP-თი ექსტრაქციისას აზოტმჟავა ხსნარებიდან ორგანულ ფაზაში ამოიღება აგრეთვე აზოტმჟავა. 4 მოლი/ლ კონცენტრაციისას მჟავის ერთი მოლეკულით – $\text{TBP} \cdot \text{HNO}_3$, ხოლო უფრო მაღალი კონცენტრაციისას – $\text{TBP} \cdot 2\text{HNO}_3$ (HNO_3 -ის ზესტეკიომეტრიული ექსტრაქცია). ამან შეიძლება გამოიწვიოს D-ს შემცირება.

სხვა შემთხვევაში HNO_3 -ს კონცენტრაციის გადიდებასთან ერთად D იზრდება, რადგან უპირატესი გავლენა აქვს ჰიდროლიზის ჩახშობის ფაქტორს და არადისოცირებული მოლეკულების წარმოქმნას.

ციკონიუმის ექსტრაქციისას აზოტმჟავა ხსნარებიდან D დამოკიდებულია არამარტო NO_3^- -ისა და TBP-ს კონცენტრაციისაგან, არამედ H^+ იონების კონცენტრაციისაგან:



$$K_c = \frac{[\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP}]_{(\text{ორგ})}}{[\text{Zr}(\text{OH})_2^{2+}]_{(\text{წყ})} [\text{NO}_3^-]_{(\text{წყ})}^4 [\text{H}^+]_{(\text{წყ})}^2 [\text{TBP}]_{(\text{ორგ})}^2}$$

ზემოთ განხილულის ანალოგიურად $D = K_c [\text{NO}_3^-]_{(\text{წყ})}^4 [\text{H}^+]_{(\text{წყ})}^2 [\text{TBP}]_{(\text{ორგ})}^2$.

როდესაც $[\text{NO}_3^-] = \text{const}$ და $[\text{H}^+] = \text{const}$, $D = K' [\text{TBP}]^2$ და

$$\lg D = \lg K' + 2 \lg [\text{TBP}]. \quad (10.12)$$

10.7. ანიონგაცვლითი რეაქციების წონასწორობა

ანიონგაცვლითი ექსტრაქციის დროს ორგანულ ფაზაში გადასული ლითონ-შემკველი ანიონების ბუნება განსხვავებულია. Re, Mo და W წყალხსნარებში მარტივი ან პოლიმერული ანიონების ფორმით იმყოფებიან: ReO_4^- , MoO_4^{2-} , $\text{Mo}_7\text{O}^{6-}_{24}$, WO_4^{2-} , $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$, $\text{HW}_{12}\text{O}_{24}^{10-}$ და სხვ. ეს ანიონები ამავე ფორმით გადადიან ორგანულ ფაზაში. მრავალმუხტიანი ანიონები უმეტესად პროტონირებული სახით გადადიან. ლითონების დიდი რაოდენობა ორგანულ ფაზაში

გადაღის კომპლექსური იონების სახით: CoCl_4^{2-} ; FeCl_4^- , PtO_6^{2-} , TaF_7^{2-} და სხვ. მაშინ, როცა წყალხსნარებში ისინი ძირითადად კათიონების სახით იმყოფებიან.

წყლის ფაზაში არსებული ანიონების ექსტრაქცია გამოისახება განტოლებით: $A^{n-}_{\text{წყ}} + n(\text{AmX})_{\text{ორგ}} \rightleftharpoons (\text{AmA})_{\text{ორგ}} + nX^{n-}_{\text{წყ}}$

ამ რეაქციის $K_c = [\text{AmA}]_{\text{ორგ}} [X^{n-}_{\text{წყ}}]^n / [A^{n-}_{\text{წყ}}] [\text{AmX}]^n_{\text{ორგ}}$

ხოლო $D = [\text{AmA}]_{\text{ორგ}} / [A^{n-}_{\text{წყ}}]^n$, ან $\lg D = \lg K_c + n \lg [\text{AmX}]_{\text{ორგ}} - n \lg [X^{n-}_{\text{წყ}}]$

ეს ნიშნავს, რომ X^{n-} იონების კონცენტრაციის გაზრდით წყლის ფაზაში განაწილების კოეფიციენტი მცირდება. დამოკიდებულება: $\lg D = f\{[X^{n-}_{\text{წყ}}]\}$, როცა $[\text{AmX}]_{\text{ორგ}} = \text{const}$ წარმოადგენს სწორ ხაზს რომლის დახრის კუთხის ტანგენსი ანიონის მუხტის ტოლია.

როდესაც $[\text{AmX}]_{\text{ორგ}} = 1$ და $[X^{n-}_{\text{წყ}}] = 1$ $K_c = D$. ეს მიუთითებს იმაზე, რომ ანიონებს შეუძლიათ ერთმანეთის ჩანაცვლება. ეს თავის მხრივ მიუთითებს იონის ჰიდრატაციის ენერგიასთან კავშირზე: როცა ჰიდრატაციის ენერგია მეტია, ანიონის გადაყვანა ორგანულ ფაზაში ძნელდება, ანუ ნაკლებია წონასწორობის მუდმივა.

იონი	ClO_4^-	NO_3^-	Cl^-	F^-	OH^-
ჰიდრატაციის ენერგია, $\Delta G_{\text{ჰკ/მოლი}}$	209	289	330	447	463
წონასწორობის მუდმივას ცვლილება	$\text{ClO}_4^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{F}^- > \text{OH}^-$				

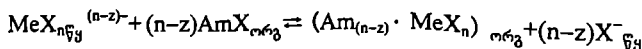
ანიონების კომპლექსის ექსტრაქციის პროცესი რთულია, მაგრამ შეიძლება ის დაყვანილ იქნას ორ ძირითად სტადიამდე:

1. ანიონური კომპლექსის წარმოქმნა წყლის ფაზაში: $\text{Me}^{z+} + nX^{n-} \rightleftharpoons \text{MeX}_n^{(n-z)-}$

ამ კომპლექსის წარმოქმნის მუდმივა ტოლია:

$$\beta_n = [\text{MeX}_n^{(n-z)-}] / [\text{Me}^{z+}] [X^{n-}]^n \quad (10.14)$$

2. ანიონური კომპლექსის ექსტრაქცია:



რომლისთვისაც

$$K_c = [\text{Am}_{(n-z)} \cdot \text{MeX}_n]_{\text{ორგ}} \cdot [X^{n-}_{\text{წყ}}]^{(n-z)} / [\text{MeX}_n^{(n-z)-}]_{\text{წყ}} [\text{AmX}]^{(n-z)}_{\text{ორგ}} \quad (10.15)$$

ანიონური კომპლექსის კონცენტრაციას წყლის ფაზაში თუ გამოვსახავთ ლითონის საერთო კონცენტრაციის საშუალებით ე.ი. თუ გამოვსახავთ $[Me_{\Sigma}]_{\text{წყ}} = [MeX^{(n-z)}]_{\text{წყ}} + [Me^{z+}]_{\text{წყ}}$ და ჩავთვალოთ, რომ წყლის ფაზაში მხოლოდ თავისუფალი კათიონები $-(Me^{z+})$ და კომპლექსური ანიონები $(MeX_n^{(n-z)})$ არიან, მაშინ თუ (10.14)-დან განსხვავებულ $[Me^{z+}]$ ჩავსვამთ ჯამურ $[Me_{\Sigma}]$ -ში მივიღებთ:

$$[MeX_n^{(n-z)}]_{\text{წყ}} = [Me_{\Sigma}]_{\text{წყ}} \frac{\beta_n [X^-]_{\text{წყ}}^n}{1 + \beta_n [X^-]_{\text{წყ}}^n} \quad (10.16)$$

თუ ამას ჩავსვამთ (10.14)-ში, მივიღებთ

$$K_c = \frac{[Am_{(n-z)}] \cdot [MeX_n]_{(ორზ)}}{[Me_{\Sigma}]_{\text{წყ}} \frac{\beta_n [X^-]_{\text{წყ}}^n \cdot [AmX]_{(ორზ)}^{n-z}}{1 + \beta_n [X^-]_{\text{წყ}}^n}} \quad (10.17)$$

იმის გათვალისწინებით, რომ განაწილების კოეფიციენტი D ლითონის წონასწორული კონცენტრაციების ფარდობას წარმოადგენს ორგანულ და წყლის ფაზებში (10.17)-დან მივიღებთ:

$$D = K_c [AmX]_{(ორზ)}^{n-z} \frac{\beta_n [X^-]_{\text{წყ}}^n}{1 + \beta_n [X^-]_{\text{წყ}}^n} \cdot \frac{1}{[X^-]_{\text{წყ}}^{n-z}} \quad (10.18)$$

შეიძლება ადგილი ჰქონდეს ორ შემთხვევას:

1. როდესაც $\beta_n [X^-]_{\text{წყ}}^n \ll 1$ (β_n -ისა და X^- -ის მცირე მნიშვნელობები) ე.ი. წყალხსნარში გვაქვს ძირითადად მარტივი კათიონები.

$[MeX_n^{(n-z)}]_{\text{წყ}} \gg [Me^{z+}]_{\text{წყ}} \approx [Me_{\Sigma}]_{\text{წყ}}$ ამ შემთხვევაში:

$$D = K_c [AmX]_{(ორზ)}^{(n-z)} [X^-]_{\text{წყ}}^n \quad (10.19)$$

სადაც $K_c = K_c \beta_n$, როგორც ჩანს ლიგანდის X^- კონცენტრაციის გაზრდით განაწილების კოეფიციენტი იზრდება.

2. როდესაც $\beta_n [X^-]_{\text{წყ}}^n \gg 1$ (β_n -ისა და X^- -ის მაღალი მნიშვნელობები) ე.ი. წყალხსნარში მეტია კომპლექსური ანიონები და წონასწორობა აღიწერება (10.17) განტოლებით. ამ შემთხვევაში

$$D=K_c[AmX]_{ორგ}^{(n-2)}/[X^-]_{წყ}^n \quad (10.20)$$

როგორც ჩანს ლიგანდის X^- კონცენტრაციის გაზრდით განაწილების კოეფიციენტი მცირდება.

ზოგად შემთხვევაში, რომელიც აღიწერება (10.18) განტოლებით, განაწილების კოეფიციენტს X^- -იონების კონცენტრაციის გაზრდისას უნდა ჰქონდეს მაქსიმუმი.

10.8 კათიონგაცვლითი ექსტრაქციის წონასწორობა

10.8.1. ექსტრაქცია პოლიმერიზაციის გარეშე

წყლისა და ორგანულ ფაზებში კათიონი თუ არ არის პოლიმერულ ფორმაში, მაშინ ორგანული მტავით მისი ექსტრაქცია გამოიხატება განტოლებით:

$$[Me^{n+}]_{წყ} + [(n+s)/2]\{(HR)_2\}_{ორგ} \rightleftharpoons [MeR_n(HR)_s]_{ორგ} + nH^+_{წყ} \quad (10.21)$$

სადაც s არის მტავას დამატებით სოლვატირებული მოლეკულები, $(HR)_2$ -მტავას დიმერიზებული მოლეკულა. ამ რეაქციისათვის წონასწორობის კონცენტრაციული კონსტანტა:

$$K_c = [MeR_n(HR)_s]_{ორგ} [H^+]_{წყ}^n / [Me^{n+}]_{წყ} [(HR)_2]_{ორგ}^{(n+s)/2} \quad (10.22)$$

$$\text{ხოლო } D = [MeR_n(HR)_s]_{ორგ} / [Me^{n+}]_{წყ}$$

$$\text{ამიტომ } K_c = D [H^+]_{წყ}^n / [(HR)_2]_{ორგ}^{(n+s)/2} \quad (10.23)$$

$$\text{ან } \lg D = \lg K_c + [(n+s)/2] \lg [(HR)_2] + n \text{ pH} \quad (10.24)$$

$$\text{თუ } [(HR)_2]_{ორგ} \gg [Me^{n+}]_{წყ}, \text{ მაშინ } [(HR)_2]_{ორგ} \approx \text{const}$$

$$(10.23) \text{ განტოლებაში ნამრავლი } K_c \cdot [(HR)_2]_{ორგ}^{(n+s)/2} \text{ აღვნიშნოთ } K' \text{-ით, მაშინ}$$

$$\text{ის ტოლი იქნება } K' = D [H^+]_{წყ}^n \text{ აქედან კი}$$

$$\lg D = \lg K' - n \lg [H^+]_{წყ} = \lg K' + n \text{ pH} \quad (10.25)$$

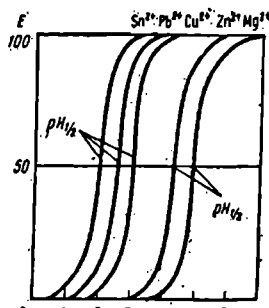
ამრიგად, $\lg D$ წარმოადგენს pH -ის ხაზობრივ ფუნქციას და არ არის დამოკიდებული კათიონების კონცენტრაციაზე. სწორი ხაზის დახრა კათიონის მუხტის ტოლია.

ფაზების ტოლი მოცულობის დროს, როცა $D=1$ ექსტრაქციის ხარისხი

$E=50\%$; (10.25) განტოლებაში თუ ჩავსვათ $\lg D=0$ შეიძლება განვსაზღვროთ pH -ის მნიშვნელობა ნახევრადექსტრაქციისათვის რომელიც აღინიშნება $\text{pH}_{1/2}$ -ით.

$$\text{pH}_{1/2} = -\lg K' / n \quad (10.26)$$

რადგან ფაზების ტოლი მოცულობის დროს $E = D \cdot 100 / (D + 1)$ (იხ. პარ. 10.1), $[(HR)_2] = \text{const}$ შემთხვევაში კი $D = K' / [H^+]^n$ წყ, ამიტომ $E = 100 K' 10^{npH} / (K' 10^{npH} + 1)$ აქედან გამოდინარეობს, რომ pH-ის ვიწრო ზღვრებში $K' 10^{npH}$ იცვლება: $K' 10^{npH} \ll 1$ -დან $K' 10^{npH} \gg 1$ მდე, ხოლო ექსტრაქციის ხარისხი $E \approx 0\%$ -დან $E \approx 100\%$ -მდე. ორვალენტური ლითონების კათიონების მიკრო რაოდენობის კარბონმაჟებით ექსტრაქციის ტიპური მრუდები ნაჩვენებია ნახ. 10.3-ზე.



ნახ. 10.3. ორვალენტური ლითონების კათიონების მიკრო რაოდენობების კარბონმაჟებით ექსტრაქციის ხარისხის დამოკიდებულება pH-საგან.

C₇-C₉ ფრაქციის განუზავებელი ალიფატური კარბონმაჟებისათვის შესწავლილი იყო 28 ელემენტის ექსტრაქციის ხარისხის დამოკიდებულება pH-ისაგან [39] ელემენტები განლაგდნენ რიგებად მზარდი ნახევარექსტრაქციის pH-ის მიხედვით:

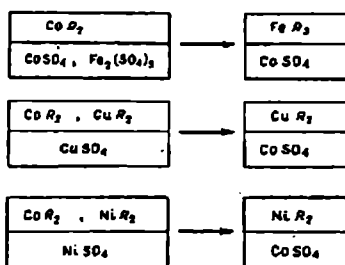
Me ²⁺	Bi	Fe	Ti	Sb	Ga
pH _{1/2}	0,46	0,99	1,30	2,30	2,58
Me ³⁺	Cr	In	Al	Ce, Y	La
pH _{1/2}	2,64	3,13	3,19	3,42	3,59
Me ²⁺	Sn	Pb	Cu	Cd	Zn
pH _{1/2}	1,96	2,50	3,14	3,73	4,32
Me ²⁺	Ba	Ni	Co	Mn	Mg
pH _{1/2}	4,39	4,56	4,68	4,74	4,93
Me ⁺	Ag	Cs, Rb, Na	Li		
pH _{1/2}	3,50	4,60	5,10	5,74	

ლითონთა იონების ექსტრაგირების უნარი მცირდება ნახევარექსტრაქციის pH-ის ზრდისას, ე.ი. კათიონი, რომელიც რიგში ზევით დგას, ორგანულ ფაზიდან აძევებს ყველა მის ქვემოთ კათიონს. როგორც წესი, ექსტრაგირება

მცირდება Me³⁺-დან Me²⁺-ზე და Me⁺-ზე გადასვლისას. ერთნაირი მუხტის

მქონე კათიონების რიგში არსებითი მნიშვნელობა აქვს იონთა ჰიდრატაციის ენერგიების სხვაობას. ჰიდრომეტალურგიაში გამოიყენება ლითონ-ლითონის კათიონების ექსტრაქციით გაყოფა ფაზათაშორისი რეაქციებით. ამ მეთოდით, ცხიმოვანი ორგანული მჟავების დახმარებით ერთმანეთს აშორებენ რკინასა და კობალტს, სპილენძსა და კობალტს, ანუ კათიონგაცვლის რიგში ერთმანეთთან შორს მდგომ ელემენტებს ასევე ახლოს მდგომ კობალტსა და ნიკელს. უკანასკნელ შემთხვევაში საჭიროა ჩატარდეს მრავალსაფეხურიანი ექსტრაქცია.

მაგალითები: ფაზათაშორისი კათიონური გაცვლის საფუძველზე ელემენტების დაშორიშორებაზე (ზევით ორგანული ფაზა, ქვევით-წყლიანი):



კობალტის და ნიკელის სულფატების ნარევიდან, რომელიც შეიცავს 42,4% Co და 57,6% Ni, ექსტრაქციული გაყოფის შედეგად ლეულობენ შემდეგი შედგენილობის ხსნარებს: 1) 99,82% Co, 0,18% Ni და 2) 99,87% Ni და 0,13% Co.

10.9. ორგანულ ფაზაში ნაერთთა პოლიმერიზაციის შემთხვევები.

ექსტრაქციის განტოლებას ამ შემთხვევაში აქვს შემდეგი სახე:

$$x\text{Me}^{n+}_{\text{წყ}} + [x(n+s)/2] (\text{HR})_{2(\text{ორგ})} = [\text{MeR}(\text{HR})_s]_{x(\text{ორგ})} + x\text{nH}^{+}_{\text{წყ}} \quad (10.27)$$

სადაც x —პოლიმერიზაციის ხარისხია.

ორგანულ ფაზაში ლითონის (ანალიზური) მოლური კონცენტრაცია აღვნიშნოთ $[\text{Me}]_{\text{ორგ}}$. მაშინ პოლიმერის $[\text{MeR}_n(\text{HR})_s]_x$ მოლური კონცენტრაცია იქნება $[\text{Me}]_{\text{ორგ}}/x$.

ექსტრაქციის რეაქციის წონასწორობის კონცენტრაციული მუდმივა ტოლია:

$$K_c = \frac{[Me]_{ორგ}}{x} [H^+]^{xn} / \{ [Me^{n+}]^x_{წყ} [(HR)_2]^{x(n+s)/2}_{ორგ} \}$$

საიდანაც რიგი გარდაქმნების შედეგად მიიღება;

$$\lg D = \lg K_c + \lg x + (x-1) \lg [Me^{n+}]_{წყ} + [x(n+s)/2] \lg [(HR)_2]_{ორგ} + xn \text{ pH} \quad (10.28)$$

ორგანულ ფაზაში ლითონის საწყისი ანალიზური კონცენტრაცია გა-
მოვთვალთ $[Me]_{საწყ}$ -ით ფაზების ერთნაირი მოცულობის დროს.

$$D = ([Me]_{საწყ} - [Me^{n+}]_{წყ}) / [Me^{n+}]_{წყ}$$

სადაც $[Me^{n+}]_{წყ} = [Me]_{საწყ} / (1+D)$, რომლის ჩასმა (10.28) განტოლებაში
იძლევა:

$$\lg [D(D+1)^{x-1}] = K_1 + (x-1) \lg [Me]_{საწყ} + [x(n+s)/2] \lg [(HR)_2]_{ორგ} + xn \text{ pH} \quad (10.29)$$

სადაც $K_1 = \lg K_c + \lg x$. ამგვარად, პოლიმერიზაციის შემთხვევაში განაწილების
კოეფიციენტი D დამოკიდებულია pH-ზე, ექსტრაგენტის კონცენტრაციაზე და
ლითონის საწყის კონცენტრაციაზე, ანუ წრფის $\lg D = f(\text{pH})$ დახრის კუთხის
ტანგენსი ტოლია კათიონის მუხტისა. (10.29) განტოლება უფრო ზოგადია
ვიდრე (10.24), უკანასკნელი შეიძლება მივიღოთ (10.29)–დან, როცა $x=1$. ე.ი.
პოლიმერიზაციის არ არსებობის დროს.

წყლიან ფაზაში ნაერთთა პოლიმერიზაციის შემთხვევაში, ზემოთ მიღებულ
ანალოგიურ დასკვნას მიეყვართ განტოლებასთან, რომელიც გამოხატავს D -ს
დამოკიდებულებას ლითონის საწყის და ექსტრაგენტის კონცენტრაციებზე:

$$\lg [D^x / (D+1)^{x-1}] = \lg K_c - \lg x - (x-1) \lg [Me]_{საწყ} + [x(n+s)/2] \lg [(HR)_2]_{ორგ} + xn \text{ pH} \quad (10.30)$$

სადაც x – იმ ლითონის ატომების რიცხვია, რომლის კათიონებიც დომინირებს
წყალხსნარში. როდესაც $x=1$ (10.30) განტოლება გარდაიქმნება (10.24) გან-
ტოლებად.

10.10. სინერგეტული ეფექტი ორი ექსტრაგენტის გამოყენების დროს.

ორი ექსტრაგენტის ნარევის გამოყენებისას რიგ შემთხვევაში შეინიშნება
ექსტრაქციის ადიტივობიდან გადახრა. ეს გადახრები შეიძლება იყოს დადებითი
(სინერგეტული ეფექტი) და უარყოფითი (ანტისინერგეტული ეფექტი). სინერ-

გიზში აღინიშნება მრავალ ექსტრაქციულ სისტემაში და განპირობებულია ორ-
განულ ფაზაში ქიმიური ურთიერთქმედებით [23,24,27,28].

ექსტრაგენტების შერევის ეფექტი (შე) ტოლია:

$$\text{შე} = D_{\text{ექს}} / D_{\text{გამოთვლ}} \quad (10.31)$$

სადაც $D_{\text{ექს}}$ და $D_{\text{გამოთვლ}}$ – არის ადტივობის გათვალისწინებით გამოთვლილი
განაწილების კოეფიციენტები.

თუ $\text{შე} = 1$, სინერგეტულ და ანტისინერგეტულ ეფექტებს ადგილი არა
აქვს. თუ $\text{შე} > 1$, მაშინ ადგილი აქვს სინერგეტულ ეფექტს, ხოლო თუ $\text{შე} < 1$ –
ანტისინერგეტულ ეფექტს.

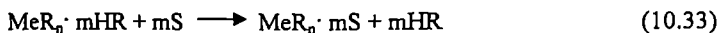
Ξ_1 და Ξ_2 ნარევის ექსტრაგენტების სისტემისათვის განაწილების კოეფიციენტე-
ბის ანგარიშს ახდენენ ფორმულით:

$$D_{\Xi_1 + \Xi_2} = D_{\Xi_1} (1 - x_2)^{q_1} + D_{\Xi_2} x_2^{q_2} \quad (10.32)$$

სადაც x_2 – არის მეორე ექსტრაგენტის მოლური წილი, q_1 და q_2 ,
ექსტრაგენტების სოლვატური რიცხვი.

სინერგეტიკული ეფექტები შეინიშნება რიგ სისტემებში, მაგ., მარილწარ-
მოქმენლი (ორგანული მჟავები, ამინები) და ნეიტრალური ექსტრაგენტები
(TBP, კეტონები), ორი ნეიტრალური ექსტრაგენტი, კათიონგაცვლითი და
ანიონგაცვლითი ექსტრაგენტების ნარევი, ხელატური და ნეიტრალური
ექსტრაგენტების სისტემებში [23, 27].

სინერგიზმის შემთხვევის რამდენიმე მაგალითი: კათიონგაცვლითი (მჟავა
HR) და ნეიტრალური (S) ექსტრაგენტების სისტემაში სინერგიზმი შეიძლება
განპირობებული იყოს სოლვატური HR მოლეკულების S-მოლეკულებით ჩანაცვ-
ლების გამო:

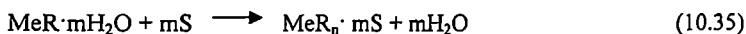


თავისუფალი HR მოლეკულების გამოყოფა, რომელიც უკეთესი ექსტრაგენტი
ეიღვრე ნეიტრალური, იწვევს ლითონის დამატებით ექსტრაქციას, რაც განაპი-
რობებს განაწილების კოეფიციენტის მკვეთრ ზრდას (ზოგჯერ 1000 – 10000
ჯერ). ამის გარდა, სინერგიზმი სისტემაში ორგანული მჟავა-ნეიტრალური
ექსტრაგენტი აიხსნება მიერთების მექანიზმის საშუალებით შემდეგი რეაქციით:



ამ შემთხვევაში კოორდინაციული რიცხვის გაზრდის შედეგად და უფრო მსხვილი მოლეკულის წარმოქმნისას იზრდება განაწილების კოეფიციენტი.

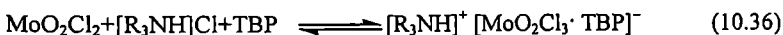
ზოგჯერ სინერგიზმი აიხსნება ნეიტრალური ექსტრაგენტით სოლვატურად დაკავშირებული წყლის მოლეკულების გამოქვეყნებით:



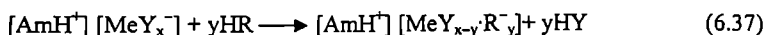
ყოველივე ამას მიეყვართ კომპლექსთან, რომელიც უკეთესად ექსტრაგირდება.

სინერგიზმი ნაკლებად არის გამოხატული, მაშინ როდესაც ექსტრაქცია ხორციელდება ანიონგაცვლითი (მეთოთხული ამინები) და ნეიტრალური (TBP ან სხ.) ექსტრაგენტების ნარევით. ზოგიერთი მკვლევარი თვლის, რომ ასეთ სისტემებში სინერგიზმი გამოწვეულია ამინის მარილში სოლვატირებული წყლის ნაწილობრივი ჩანაცვლებით ნეიტრალური ექსტრაგენტის მოლეკულებით, ანალოგიურად (10.35) განტოლებისა.

ეს. შმიდტმა [1,2] აჩვენა, რომ სინერგეტული ეფექტი მოლიბდენ (IV)-ის ექსტრაქციის დროს მარილმჟავას ხსნარიდან TOA და TBP-ის ნარევით აიხსნება მოლიბდენის ანიონურ კომპლექსში TBP-ის ჩართვით შემდეგი რეაქციით:



ანიონგაცვლითი და კათიონგაცვლითი ექსტრაგენტებით გამოწვეული სინერგიზმი შეიძლება აეხსნათ კომპლექსში არაორგანული ანიონის ორგანული ჩანაცვლებით, რითაც მიიღება უკეთ ექსტრაგირებადი ნალექი:



სადაც HR – ორგანული მჟავაა, HY–მინერალური მჟავა, $[\text{AmH}^+]$ ორგანული კათიონი (ალკილამონიუმი).

10.11 ექსტრაქციის პროცესების განხორციელება [2,23,24].

ლითონის სრული გამოყოფა შესაძლებელია თუ განაწილების კოეფიციენტი (D) დიდია. მრავალჯერადი პერიოდული ექსტრაქციის დროს თუ ცნობილია D-ს მნიშვნელობა, მაქსიმალური გამოყოფის მისაღებად შეიძლება მოიძებნოს

ექსტრაქციის ოპერაციის ოპტიმალური რიცხვი და თითოეულ ოპერაციაში ექსტრაგენტის მოცულობა. მაქსიმალური გამოყოფის მისაღწევად მივიღოთ $D = C_{ორგ} / C_{წყ} = \text{const.}$

ერთი ოპერაციის შემდეგ ბალანსის მიხედვით გვექნება:

$$C^I_{ორგ} V_{ორგ} + C^I_{წყ} V_{წყ} = C^{საწყ}_{წყ} V_{წყ}$$

სადაც $V_{ორგ}$ და $V_{წყ}$ არის ორგანული და წყლიანი ფაზის მოცულობა ყოველი ექსტრაქციის დროს. $C^I_{ორგ}$ და $C^I_{წყ}$ – კონცენტრაცია ერთი ოპერაციის შემდეგ, $C^{საწყ}_{წყ}$ კი საწყისი კონცენტრაცია წყალხსნარში.

რადგან $C^I_{ორგ} = D C^I_{წყ}$, ამიტომ

$$D C^I_{წყ} V_{ორგ} + C^I_{წყ} V_{წყ} = C^{საწყ}_{წყ} V_{წყ}$$

$$\text{ან } C^I_{წყ} (1 + D V_{ორგ} / V_{წყ}) = C^{საწყ}_{წყ}$$

$$\text{აღვნიშნოთ } D V_{ორგ} / V_{წყ} = D d = \varepsilon.$$

ამ პარამეტრს (ε) ექსტრაქციის კოეფიციენტს ან ამოღების კოეფიციენტს უწოდებენ, მაშინ

$$C^I_{წყ} (1 + \varepsilon) = C^{საწყ}_{წყ} \quad C^I_{წყ} = C^{საწყ}_{წყ} / (1 + \varepsilon).$$

ანალოგიურად განმეორებითი ექსტრაქციის შემდეგ გვექნება:

$$C^{II}_{წყ} = C^I_{წყ} (1 + \varepsilon) = C^{საწყ}_{წყ} / (1 + \varepsilon)^2$$

ხოლო n ოპერაციის შემდეგ კი

$$C_{წყ} = C^{საწყ}_{წყ} / (1 + \varepsilon)^n \quad (10.38)$$

განტოლების ანალიზი გვიჩვენებს, რომ ექსტრაგენტის მოცემულ ჯამურ რაოდენობის დროს ($n V_{ორგ}$) ყველაზე მცირე კონცენტრაცია $C^n_{წყ}$ მიიღწევა დიდი n -ის და მცირე $V_{ორგ}$ ე.ი. ექსტრაგენტის მცირე ულუფებით მრავალსაფეხურიან ექსტრაქციის დროს. D -ს მცირე მნიშვნელობისას, როცა საჭიროა მრავალი საფეხური, უფრო რაციონალურია უწყვეტი ექსტრაქცია, ვიდრე ექსტრაქცია ექსტრაგენტის ცალკეული ულუფებით.

ექსტრაქციის უწყვეტ წინააღმდეგ პროცესებს ანხორციელებენ სამი ტიპის აპარატში: სვეტებიან ან თეფშებიან პულსაციურ სვეტებში, მდგრადი შერევის ტიპის ექსტრაქტორებში და ცენტრიდანულ ექსტრაქტორებში.

სვეტებიან ექსტრაქტორებში ორგანული ფაზა და წყალხსნარი მოძრაობს ერთმანეთის საპირისპიროდ. სვეტებს ავსებენ მრგვალი რგოლებით ან მასში დგამენ სხვადასხვა ფორმის გამანაწილებელ ტიხრებს (თეფშებიანი სვეტები).

ნახ. 10.4—ზე მოცემულია წყობური საექსტრაქციო სვეტის სქემა. უფრო მსუბუქი ორგანული ფაზა შედის სვეტის ქვედა ნაწილში, საწყისი წყლიანი ფაზა კი მიეწოდება სვეტში ზეიდან, სადაც არ არის წყობური. აქვე ხდება ფაზათა გაყოფა და ექსტრაქტის გამოტანა. წყლიანი ფაზა გამოყავთ ქვევიდან სიფონური მილის მეშვეობით, რომელიც აპარატში იჭერს წყლის ფაზის მუდმივ დონეს.

წყობურ ან თეფშებიან სვეტებში სითხეების ურთიერთსაწინააღმდეგო დინება ზორციელდება მათი სიმკვრივების სხვაობის მეშვეობით. ამიტომ, ასეთი სვეტები გამოიყენება ორგანული და წყლიანი ფაზების სიმკვრივების საკმაო განსხვავების დროს. სვეტების ეფექტურობა მკვეთრად იზრდება სპეციალური მოწყობილობებით შექმნილი პულსაციის მეშვეობით. გამანაწილებელ თეფშებიან პულსაციურ სვეტებში, ნაკადი მიედინება გარკვეული კუთხით და თვითოეულ მომდევნო თეფშზე იცვლება ნაკადის მიმართულება. (ნახ. 10.5.) ორგანული ფაზა გაედინება ნახვრეტებიდან და გადაადგილდება ზემოთ განლაგებულ თეფშზე. საწინააღმდეგოდ მიმართულ იმპულსის დროს წყლიანი ფაზა გადაადგილდება ზემოდან ქვემოთ. ამგვარად, პულსაცია ხელს უწყობს სვეტებში ფაზების ურთიერთსაწინააღმდეგო მიმართულებით გადაადგილებას და მათ დისპერგირებას. პულსაცია ორივე ტიპის სვეტში (წყობური და თეფშებიანი) ზრდის მის წარმადობას დაახლოებით სამჯერ.

ექსტრაქციისათვის გავრცელებული აპარატები შემრევ-დამწლობია. ისინი შედგება ფაზათა შემრევი კამერისაგან, სადაც სარეველების ან ტურბინების მეშვეობით შეირევა, მხოლოდ ამის შემდგომ ხდება ნარევის დაყოვნება და ფაზების განცალკევება. ნახ. 10.6. ნაჩვენებია ყველაზე გავრცელებული შემრევ-დამწლობი ექსტრაქტორი. შემრევ-ტურბინიანი აპარატი შედგება შემრევი და დამწლობი კამერისაგან, რომელნიც გაყოფილია ტიხრით. ასეთი უჯრედები შეერთებული ერთმანეთთან ქმნიან შემრევ - დამწლობ კასკადს (ნახ. 10.7). შემრევ კამერაში დამაგრებულია ღერძზე მბრუნავი ტურბინის მაგვარი შემრევი, რომელიც ხელს უწყობს ორგანული და წყლიანი ფაზების სწრაფ გადაადგილებას და თხევადი ფაზების დონეების რეგულირებას. შემრევი გაყოფილია ჰორიზონტალური ტიხრით ორ განყოფილებად. ტურბინის ღერძი გადის ჰორიზონტალურ ტიხრის

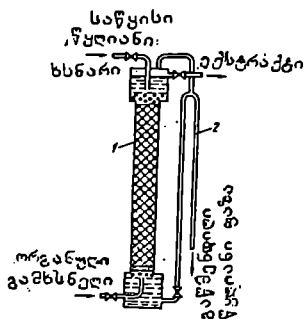
ზერელში. წყალხსნარი (მძიმე ფაზა) ქვედა განყოფილებიდან გადადის ზედაში ნახვრეტების მეშვეობით და ერევა ორგანულ გამოსნეულს (მსუბუქი ფაზა).

სევეტებიანი და შემრევ-დამწლობი ტიპის ექსტრაქტორების წარმადობა განისაზღვრება ფაზების გაყოფის ხანგრძლიობით. ეს შეზღუდვა უმეტესად იხსნება ცენტრიდანულ ექსტრაქტორებში. ამ ტიპის გავრცელებული აპარატია “პოდბილნიაკის” ექსტრაქტორი (ნახ. 10.8). ექსტრაქტორის ძირითადი ელემენტი როტორი, რომელშიც მოთავსებულია პერფორირებული ლენტისგან დამზადებული სპირალი. როტორი დამაგრებულია ღერძზე და ბრუნავს 2000–5000 ბრ/წთ სიჩქარით. ფაზები მიეწოდება ღერძის პოჭოჭიკის მეშვეობით: ორგანული – როტორის პერიფერიაზე, წყალი – ცენტრთან ახლოს. ბრუნვისას ცენტრიდანული ძალებით ფაზები ურთიერთსაწინააღმდეგოდ გადაადგილდებიან. ექსტრაქტი და რაფინატი გამოიყვანება ღერძის პოჭოჭიკიდან – წყლიანი როტორის პერიფერიიდან, ორგანული – ცენტრთან ახლოს მდებარე უბნიდან.

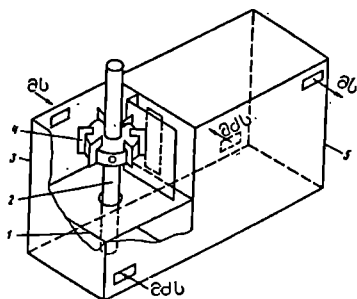
თვისობრივად ახლომდებარე A და B ელემენტების გაყოფისას იყენებენ საექსტრაქციო და გამრეცხ სექციებიან სქემას (ნახ. 10.9). გამრეცხ სექციაში შემაჯალი ორგანული ფაზა, გარდა B ელემენტისა შეიცავს A ელემენტის მცირე რაოდენობას. გამრეცხი ხსნარის (მჟავა, წყალი) ორგანულ ფაზასთან კონტაქტისას, A ელემენტი, რომელსაც აქვს უფრო ნაკლები განაწილების კოეფიციენტი, გადადის წყლიან ფაზაში. მასთან ერთად გამოიყოფა B ელემენტის მცირე რაოდენობა; წყლიანი ფაზა შედის საექსტრაქციო სექციაში.

ურთიერთსაწინააღმდეგო უწყვეტი ექსტრაქციის დროს საჭიროა განისაზღვროს თეორიული საფეხურების რიცხვი, რომელიც აუცილებელია დასახული მაჩვენებლების მისაღწევად. შეიძლება პრაქტიკული საფეხურების რაოდენობა შეესაბამებოდეს თეორიულს, თუ თვითოეულ საფეხურზე მყარდება წონასწორობა (საფეხურებიდან გამოსული ორგანული და წყლიანი ფაზა იმყოფებიან წონასწორობაში).

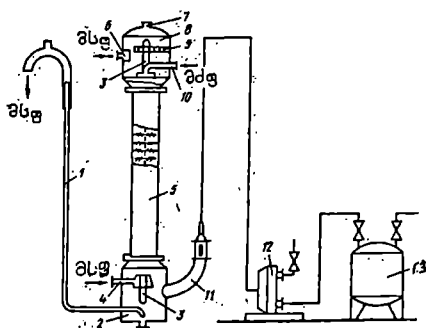
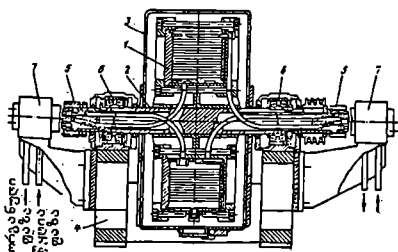
სევეტების შემთხვევაში, შემოდის ექვივალენტური თეორიული საფეხურის სიმაღლის (ეთსს) ცნება. ეთსს არის სვეტის სიგრძის ნაწილი, რომელშიც გამომაჯალი ორგანული ფაზის შედგენილობა შეესაბამება წყლიანი ფაზის წონასწორობას, რომელიც გამოდის ამ უბნის საწინააღმდეგო ბოლოდან: (ნახ. 10.10).



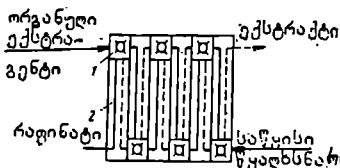
ნახ.10.4. საექსტრაქციო წყობური სვეტის სქემა: 1-სვეტი წყობური; 2-რაფინატის გამოსაყვანი სიფონის მილი



ნახ.10.6. შემრევი-დამწდობი ტიპის ექსტრაქტორი: 1-ტიხარი; 2-ლილევი; 3-შემრევი კამერა; 4-ტურბინა; 5-დაწდობის კამერა; მს-მსუბუქი სითხე; მძს-მძიმე სითხე

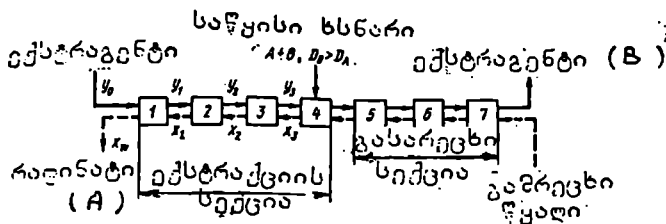


ნახ.10.5. საექსტრაქციო თევზებიანი სვეტის სქემა პულსაციური მოწყობილობით: 1-რაფინატის გამოსაყვანი სიფონის მილი; 2-ქვედა დასაწდობი ზონა; 3-ჩასახედი სარკმლები; 4-ორგანული ფაზის მიმწოდებელი მილყელი; 5-სვეტის მუშა ნაწილი წყობური; 6-ექსტრაქტის გადმოსადენი ჯიბე; 7-სავენტილაციო მილყელი; 8-ზედა დასაწდობი ზონა; 9-დამწმენდელი ბაღე; 10-წყლის ფაზის მიმწოდებელი მილყელი გამანაწილებლით; 11-პულსაციის კამერა; 12-პულსატორი; 13-დაჭირხნული პერის რესივერი; მძს (მძიმე ფაზა)-წყალხსნარები; მს (მსუბუქი ფაზა)-ორგანული ფაზა.



ნახ.10.7. უწყვეტი წინაღონიანი ექსტრაქციის სქემა შემრევი-დამწდობი უჯრედებით კასკადში (ზეფზედი); 1-შემრევი; 2-დამწდობი

ნახ.10.8. ცენტრალური ექსტრაქტორი (პოდბილინაის); 1 - როტორი; 2 - ლილევი; 3 - გარსაქი; 4 - სადგარი; 5 - მიმღებ - გამოშვანი მოწყობილობები; 6 - საკისრები; 7 - კოლექტორები



ნახ. 10.9. უწყვეტი წინაღონის ექსტრაქციის სქემა: Y_i —ორგანული ფაზა;
 X_i —წყლიანი ფაზა.

წონასწორობას პასუხობს კონცენტრაციათა შეფარდება Y_4 და X_3 ; Y_3 და X_2 ; Y_2 და X_1 ; Y_1 და X_w თუმცა შესაბამის ფაზებში წონასწორობა არ არსებობს, რადგან ისინი კონტაქტში არ იმყოფებიან. ამავე დროს სვეტის ერთისა-დაიგივე ჭრილში ფაზებს აქვთ არაწონასწორობის კონცენტრაციები.

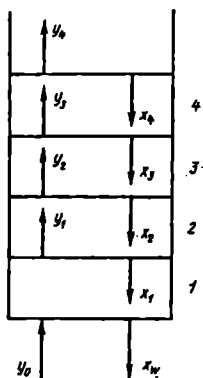
საფეხურების თეორიული რიცხვი n , რომელიც უზრუნველყოფს ორგანული და წყლის ფაზების ნაკადების მოცემულ თანაფარდობას (ლ/სთ), ხსნარის კონცენტრაციის შემცირებისას X_F -დან კასკადის შესასვლელში X_w -მდე — კასკადიდან გამოსვლისას (ნახ. 10.11) შეიძლება განისაზღვროს იზოთერმის ($Y_0 - F -$ წონასწორობის მრუდი) და ე.წ. მუშა ხაზის (E) საშუალებით. მუშა ხაზის განტოლება გამოიყვანება პირველი i -ური საფეხურის მატერიალური ბალანსიდან. კასკადის ამ ნაწილში შედიან მე- $(i+1)$ -ე კასკადის რაფინატი და ექსტრაგენტი, ზოლო მისგან გამოდიან პირველი კასკადის რაფინატი (საბოლოო რაფინატი) და მე- i -ური საფეხურის ექსტრაგენტი. (ნახ. 10.9)

$V_{წყ} \cdot X_{i+1} + V_{ორგ} \cdot Y_0 = V_{წყ} \cdot X_w + V_{ორგ} \cdot Y_i$ (მატერიალური ბალანსი), აქედან

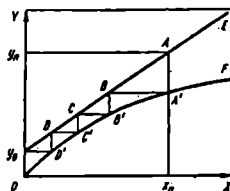
$$Y_i = Y_0 + (V_{წყ}/V_{ორგ}) \cdot X_{i+1} + X_w \quad (10.39)$$

$$\text{ან } X_{i+1} = X_w + (V_{ორგ}/V_{წყ}) (Y_i - Y_0) \quad (10.40)$$

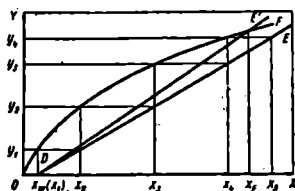
განგარიშება ნახ. 10.11 დიაგრამის მიხედვით. $Y=f(X)$ იზოთერმის განტოლებაში $X_1 = X_w$ — ჩასმით (დიაგრამაზე აბსცისის ღერძის მიმართ აღიმართება პერპენდიკულარი $X_1 = X_w$ წერტილში OF —წონასწორობის ხაზის გადაკვეთამდე), ეპოულობთ Y_1 და მის მნიშვნელობას ჩავსვამთ მუშა წრფის განტოლება (10.40)-ში (დიაგრამაზე Y_1 წერტილიდან ვაგრძელებთ ორდინატის პერპენდიკულარს DE -მუშა წრფის გადაკვეთამდე), ვსაზღვრავთ X_2 . ასევე X_i მნიშვნელობის იზოთერმის განტოლებაში ჩასმით, ზოლო Y_i — მნიშვნელობის ჩასმით მუშა წრფის განტოლებაში (ან Y_i და X_{i+1} -ის გრაფიკზე მოყვანილი წონასწორობის და მუშა წრფეების საშუალებით) თანამიმდევრობით ეპოულობთ $X_3, X_4, \dots, X_j$. ანგარიში დასრულდება როცა $X_j \geq X_F$.



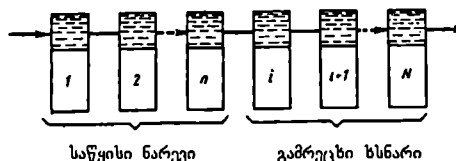
ნახ.10.10. თორიული საფეხურები
(1 - 4) ექსტრაქციულ სვეტში



ნახ. 10.12 საფეხურების რიცხვის განსაზღვრა რექსტრაქციისას.



ნახ. 10.11. ექსტრაქციის საფეხურების განსაზღვრა არაწრფივ იზოთერმისას.



ნახ. 10.13. ნახევრად წინაღობით მიმდინარე მეთოდით ელემენტა ნარევის გაყოფის პროცესის სქემა.

ცხადია, რომ $n=j-1$ დროს კონცენტრაცია მცირდება X_F -დან $\leq X_W$ -მდე. გასათვალისწინებელია, რომ შეფარდება $V_{\text{წყ}}/V_{\text{ორგ}} = 1/\alpha$ არ შეიძლება იყოს მეტი, ვიდრე DE' - მუშა წრფეა, რომელიც კვეთს იზოთერმას X_N აბსცისის X_W წერტილში.

ანალოგიურად ისაზღვრება რექსტრაქციის საფეხურების რიცხვი - ანალიტიკურად ან გრაფიკულად რექსტრაქციის იზოთერმისა და მუშა წრფის მიხედვით (ნახ. 10.12). ვინაიდან რექსტრაქციისას ნივთიერება ორგანული ფაზიდან გადადის ($Y=Y_n$ -საწყისი რაოდენობა, Y_0 -საბოლოო) წყლიან ფაზაში (საწყისი რაოდენობაა $X=0$, საბოლოო X_n) მატერიალური ბალანსია:

$$V_{\text{ორგ}}(Y_n - Y_0) = V_{\text{წყ}}X_n$$

და მუშა წრფის განტოლება:

$$Y = Y_0 + (V_{\text{წყ}}/V_{\text{ორგ}})X_n = (Y_0 + X_n)\alpha; \quad (10.41)$$

მუშა წრფე მდებარეობს წონასწორული კონცენტრაციის წრფის ზემოთ. რექსტრაქციის თეორიული საფეხზურების რიცხვი, რომლითაც აუცილებელია ნივთიერების კონცენტრაციის შემცირება Y_n -დან Y_0 -მდე განისაზღვრება ტეხილ ხაზზე ორგანულ ფაზაში საფეხზურების რიცხვით $Y_0 D' D C' B' A' A$, რომელიც გამოიხატულია მუშა და წონასწორულ წრფეებს შორის. მარტივ შემთხვევაში როცა იზოთერმა წრფეია $0-X_F$ - კონცენტრაციის ინტერვალში, ე.ი. $Y = DX$, $D = \text{const}$, თეორიული საფეხზურების რიცხვის გათვლა მარტივდება. იზოთერმის $Y = DX$ და მუშა წრფის განტოლებების მეშვეობით $Y_0 = 0$ -ისთვის მიმდევრულად ისაზღვრება $X_2, X_3, \dots, X_{n+1}$:

$$\begin{aligned} Y_1 &= DX_1 = DX_W; \\ X_2 &= X_W + \alpha Y_1 = X_W + (D\alpha)X_W = X_W(1+\varepsilon); \\ Y_2 &= DX_2 = DX_W(1+\varepsilon); \\ X_3 &= X_W + \alpha Y_2 = X_W(1+\varepsilon + \varepsilon^2); \end{aligned}$$

$$\dots\dots\dots X_{n+1} = X_W(1+\varepsilon + \varepsilon^2 + \dots + \varepsilon^n).$$

ვინაიდან $X_{n+1} \equiv X_F$, მიიღება: $X_F = X_W(1+\varepsilon + \varepsilon^2 + \dots + \varepsilon^n)$. ფრჩხილებში მდგომი გეომეტრიული პროგრესიის ჯამი, ტოლია $(\varepsilon^{n+1}-1)/(\varepsilon-1)$, ამიტომ

$$X_W / X_F = (\varepsilon-1)/(\varepsilon^{n+1}-1) \quad (10.42)$$

ამრიგად, წრფივი იზოთერმის დროს, თუ ექსტრაქციის საფეხურთა რიცხვი მოცემულია: X_F, X_W, D და $V_{\text{ორგ}}/V_{\text{წყ}}$ -ით, შეიძლება გაითვალისწინოთ უშუალოდ (10.42)-ის მიხედვით, რომელსაც **კრემსერის** განტოლებას უწოდებენ. მსგავსი განტოლება შეიძლება გამოყვანილ იქნას რექსტრაქციისათვისაც.

თვისებებით ახლო მდებარე ელემენტთა ჯგუფის გაყოფისას (მაგ. ლან-თანოიდების) სრული წინააღმდეგობით მიმდინარე მეთოდის გამოყენება (ნახ. 10.13) საჭიროებს კასკადების დიდი რიცხვის შექმნას. ამიტომ მიმართავენ დინამიურ მეთოდს, რომელიც მიეკუთვნება ნახევრად წინააღმდეგობით (ნახ. 10.13) მეთოდს. ამ მეთოდის გამოყენებისას ერთი ფაზა (ჩვეულებრივ - წყლის) არის უძრავ მდგომარეობაში, ხოლო მეორე (ორგანული) გადის ექსტრაქტორის N საფეხურს და მიმდევრობით გამორეცხავს რა კომპონენტებს მათი განაწილების კოეფიციენტების შესაბამისად. ყველაზე რაციონალურია საწყისი ნარევი (მაგ. ლან-თანოიდებით) უჯრედების შევსება, დანარჩენი კი შეივსება გამრეცხი ხსნარით (მაგ. HNO_3). ორგანული ფაზის კასკადიდან გამოსული კომპონენტები გამოიყოფა გაყოფის კოეფიციენტთა სიდიდის შემცირებით: n -ური, $n-1$, $2,1$, ($D_n > D_{n-1} > \dots > D_1$). ექსტრაქტორის კონსტრუქციამ უნდა უზრუნველყოს უჯრედში მოძრავი ფაზის მოცულობის მინიმუმამდე დაყვანა ($1/10$ -ზე ნაკლები). ამ მიზნით დამოყენებული კამერა უშუალოდ შემრევის ზევით არის განლაგებული და გამოყოფილია დამაწყნარებელი ბადის მეშვეობით.

კასკადის უჯრედში განაწილებისა და გაყოფის კოეფიციენტები თუ მიღებულია მუდმივ სიდიდედ, მაშინ საფეხზურების რიცხვი, რომელნიც ივსება ნარევით, შეიძლება გათვლილი იყოს ფორმულით [1]:

$$n=N - [1+(1+\sqrt{N})/\sqrt{\beta_{\text{ж}}}]^2 \quad (10.43)$$

სადაც N არის კასკადის უჯრედების საერთო რიცხვი; $\beta_{\text{ж}}$ – გაყოფის ეფექტური კოეფიციენტი.

გაყოფის ეფექტური კოეფიციენტი ისაზღვრება ფორმულით:

$$\beta_{\text{ж}} = \beta(1 + D_1\alpha)/(1 + D_2\alpha).$$

სადაც D_1 და D_2 არის გასაყოფი ელემენტების გადანაწილების კოეფიციენტები ($D_1 < D_2$); α – უჯრედის შეკაების უნარი (ემულსიის ნაწილი, რომელსაც წყლიანი ფაზა იკავებს).

როცა $N=100$ და $\beta_{\text{ж}}=1,83$ იშვიათ ლითონთა გაყოფისას გაანგარიშების მიხედვით (10.43 ფორმულით) ნარევით საჭიროა შევისოს 17 უჯრედი, დანარჩენი უჯრედი კი – მუყავა ხსნარით.

მე-10 თავის კითხვები და ამოცანები

1. რკინის ქლორიდი (FeCl_3) ხსნარში მარილმჟავას ჭარბი კონცენტრაციის დროს შესაძლებელია ექსტრაგირებლეს კათიონგაცვლითი ნეიტრალური და ანიონგაცვლითი ექსტრაგენტებით. ახსენით ეს.

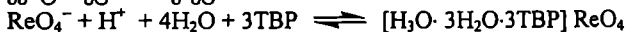
2. რომელი კლასის ექსტრაგენტების რეკომენდაცია შეიძლება ეოლფრამის ამოსაღებად Na_2WO_4 ხსნარიდან $\text{pH } 8 \div 10$?

3. გოგირდმჟავას ხსნარი ($\text{pH} = 1,5$) შეიცავს Fe^{2+} იონებს (0,005 გ/ლ) და In^{3+} (2გ/ლ). აღწერეთ ამ ელემენტების გასაყოფი ექსტრაქციის მეთოდი.

1. ReO_4^- – ის იონები ექსტრაგირებენ ნავთში გახსნილი TBP-ის 80%-იანი ხსნარით და გოგირდმჟავას ($[\text{H}_2\text{SO}_4] = \text{const}$) ხსნარით, შეფარდებით $V_0 : V_B = 1 : 1$ და $D_{\text{Re}} = 22$.

ფაზების უკეთ გახსნის მიზნით TBP-ის კონცენტრაცია შეამცირეს 50%-მდე. როგორ უნდა შეიცვალოს ექსტრაქციის რეჟიმი, რომ ექსტრაქტში შენარჩუნდეს რენიუმის ამოღების იგივე ხარისხი.

ექსტრაქციის რეაქციაა:



პასუხი: საჭიროა მუშაობა $V_c/V_B = 4,1$ შეფარდებით.

5. In^{3+} – ის $\text{pH}_{1/2}$ კარბომჟავას ექსტრაქციისას უდრის 3,3. pH – ის რომელ მნიშვნელობაზე შეადგენს ამოღების ხარისხი.

პასუხი: $\text{pH} = 3,73$

5. ლითონის მიკრორაოდენობის განაწილების კოეფიციენტის და-მოკიდებულება წყალხსნარში NO_3^- – იონის აქტივობისაგან ხასიათდება შემდეგი მონაცემებით:

a_{NO_3} მოლ/ლ.....	0,01	0,02	0,04	0,08	0,016
D	0,0011	0,007	0,068	0,488	4,22

განსაზღვრეთ NO_3^- – იონის რიცხვი, რომელიც მონაწილეობს ექსტრაგირებული ნაერთის წარმოქმნაში.

პასუხი: $2,99 \pm 0,15$ ე.ი. 3 იონის (ალბათობა 0,95)

6. ლითონის მიკრორაოდენობის განაწილების კოეფიციენტის დამოკიდებულება ექსტრაგენტის კონცენტრაციისაგან ხასიათდება შემდეგი მონაცემებით:

C_s , მოლი/ლ.....	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$
D.....	$1,62 \cdot 10^{-3}$	$9,34 \cdot 10^{-3}$	$5,29 \cdot 10^{-4}$	$1,14 \cdot 10^{-3}$	$1,98 \cdot 10^{-3}$

განსაზღვრეთ კოეფიციენტი რომლითაც ექსტრაგენტი შედის ექსტრაქციის განტოლებაში (სოლვატაციის რიცხვი)

პასუხი: $2,03 \pm 0,27$ ე.ი. 2 (ალბათობა 0,95)

8. ტრიბუთილფოსფატი ურანილის ნიტრატის ექსტრაქციის დროს წარმოიქმნება $\text{HO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$. წყალხსნარი შეიცავს მხოლოდ ურანილის ნიტრატს, ექსტრაგენტი აღებულია დიდი სიჭარბით.

როგორ შეიცვლება ურანილის შემცველობა ორგანულ ფაზაში, თუ მისი წონასწორული კონცენტრაცია წყალხსნარში გაიზრდება 2–ჯერ და ერთდროულად ამდენჯერვე შემცირდება ექსტრაგენტის კონცენტრაცია?

პასუხი: გაიზრდება 2–ჯერ.

9. როგორი იქნება სოლვატური რიცხვი, განსაზღვრული განზავების მეთოდით წრფის კუთხის კოეფიციენტით $\lg D = f\{\lg[S]_{\text{ორგ}}\}$, სადაც S – ექსტრაგენტია, ტეტრაალკილამონიუმის სულფატით – $(\text{NR}_4)\text{SO}_4 \text{ ReO}_4^-$ – ის ექსტრაქციისას, თუ განმარტებულად გამოყენებულია ნიტრობენზოლი, რომელიც ექსტრაგენტს იცავს ასოციაციისაგან.

პასუხი: 1/2

10. როგორია ამონიუმის ფუძის მეოთხეული ქლორიდით $(\text{NR}_4\text{Cl}) \text{ CaCl}_2$ – ის განზავების მეთოდით ექსტრაქციისას სოლვატაციის რიცხვი, თუ განზავებისათვის გამოყენებულია ნიტრობენზოლი, რომელიც ექსტრაგენტს იცავს ასოციაციისაგან.

პასუხი: 1

11. ReO_4^- – ის ექსტრაქციისათვის გამოიყენება ტეტრაალკილამონიუმის სულფატის ხსნარი ნავთში; ექსტრაგენტის საშუალო ასოციაციის ხარისხია 2; ექსტრაგირებული ნაერთი არ ასოცირებს. როგორი იქნება განზავების მეთოდით განსაზღვრული სოლვატური რიცხვი.

პასუხი: 1/4

12. პეროქსიდის ხსნარიდან ($\text{pH} < 2$) მოლიბდენის მიკროელემენტის ექსტრაქციის დროს (ხსნარში მოლიბდენის ძირითადი ფორმაა H_2MoO_6) დადგენილია: $\text{DMo} \sim [(\text{NR}_4)_2\text{SO}_4]^{0,5} / [\text{H}^+]$. ფონად აღებულია NaSO_4 – ის 0,5 მოლი/ლ და ტეტრაოქტილამონიუმის სულფატის ხსნარი ნიტრობენზოლში (რომელიც ექსტრაგენტს იცავს ასოციაციისაგან).

განისაზღვროს ექსტრაგირებული ნაერთის შედგენილობა.

პასუხი: NR_4HmoO_6

13. მოლიბდენის მიკრორაოდენობის ექსტრაქციისას $\text{pH} = 3$
 დი2-ეთილ-ჰექსილფოსფორის ხსნარიდან მიღებულია $\text{D}_{\text{Mo}} - [\text{S}]^2_{\text{ორგ}} [\text{H}^+]^4_{\text{წყ}}$,
 ხსნარში მოლიბდენის როგორი ფორმაა – MoO_4^{2-} , H_2MoO_4 , HMoO_4^- ან
 MoO_4^{2-} ჭარბად?

პასუხი: HMoO_4^-

14. გალიუმის ექსტრაქციისას ტრიბუთილფოსფატით (TBP)

$\text{D}_{\text{Ga}} - [\text{Cl}^-]^4_{\text{წყ}} \cdot [\text{H}^+]^4_{\text{წყ}} \cdot [\text{TBP}]^2_{\text{ორგ}}$ ნაჯერ ორგანულ ფაზაში 1 ატომ გალიუმზე
 მოდის 2 მოლეკულა წყალი. შეადგინეთ ექსტრაქციის განტოლება.

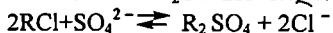
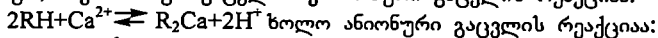
პასუხი: $\text{Ga}^{2+} + 4\text{Cl}^- + 3\text{TBP} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = [\text{H}_3\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{TBP}]\text{GaCl}_4$

თაზი 11. იონგაცვლის პროცესების საფუძვლები

11.1. ზოგადი ცნებები

იონგაცვლითი პროცესები დაფუძნებულია ზოგიერთი მყარი ნივთიერების (იონიტების) უნარზე, ელექტროლიტის ხსნარებიდან ჩაინაცვლონ იონები იონიტიში შემავალი იმავე ნიშნის იონების ნაცვლად.

იონიტები წარმოადგენენ იონოგენური ჯგუფის მქონე სამგანზომილებიან პოლიმერულ ან კრისტალურ ბაღეს, რომელიც შემდგარია ფიქსირებული იონებისა და საწინააღმდეგო ნიშნის მქონე იონებისაგან და მონაწილეობენ გაცვლით რეაქციებში. სიმარტივისათვის ფიქსირებულ იონებიან სამგანზომილებიან ბაღეს კარკასს R (ან მატრიცას) უწოდებენ. იონიტები წარმოადგენენ, როგორც კარკასს ასევე საწინააღმდეგო ნიშნის მქონე იონებს. გაცვლითი იონების მუხტის ნიშნის მიხედვით ანსხვავებენ კათიონიტებს და ანიონიტებს. არსებობს კიდევ ამფოტერული იონიტები – ამფოლიტები, რომლებიც აწარმოებენ როგორც კათიონურ, ისე ანიონურ გაცვლას. კათიონური გაცვლის რეაქციაა:



იონური გაცვლა წარმოადგენს სტექიომეტრულ ჩანაცვლებას: შთანთქმული იონის ყოველ ექვივალენტზე, იონიტი ხსნარში გასცემს იმავე ნიშნის იონის ექვივალენტს. მსგავსი ადსორბციის პროცესისას მხოლოდ გახსნილი ნივთიერება ადსორბირდება.

ჰიდრომეტალურგიაში, ქიმიურ ტექნოლოგიაში და სხვა სფეროებში იონიტების ფართო გამოყენება დაიწყო იონგაცვლითი სინთეზური ფისების შექმნის შემდეგ, რაც განხორციელდა 1939 წ. ადამსისა და ხოლმის მიერ. ამჟამად გამოშვებული იონგაცვლითი ფისები ხასიათდებიან მაღალი ტევადობით, ქიმიური მდგრადობით და მექანიკური სიმტკიცით. ჰიდრომეტალურგიაში ისინი გამოიყენება შემდეგი ამოცანების გადასაწყვეტად: ღარიბი ხსნარებიდან ლითონების სელექციური გამოყოფა და გამოყოფილი ლითონის უფრო კონცენტრირებული ხსნარის მიღება; 2) თვისობრივად ახლოს მდგომ ელემენტების დაცილება; 3) მაღალი სისუფთავის და რბილი წყლის მიღება; 4) სხვადასხვა საწარმოო ხსნარების გაწმენდა მინარევებისაგან და ჩამდინარე წყლების გაუვნებელყოფა.

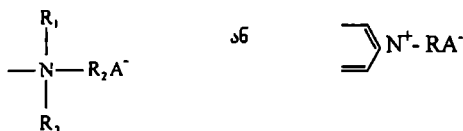
11.2 იონგაცვლითი ფისების შედგენილობა.

იონგაცვლითი ფისების აგებულობა პლასტმასების აგებულების მსგავსია, მაგრამ იონოგენური ჯგუფების შეყვანით მათ ენიჭება ელექტროქიმიური აქტივობა. ფისების კარკასი შედგენილია ნახშირწყალბადების სივრცობრივი ჯაჭვით, რომელშიაც ფიქსირებულია იონები: კათიონებთან $-SO_3$, $-COO^-$, $-PO_3^-$, $-AsO_3^{2-}$ და სხ; ანიონებთან: $=NH_2^+$, $\equiv NH^+$, $\equiv N^+$, $-NH_3^+$. ამ იონოგენურ ჯგუფს ხშირად უწოდებენ აქტიურ ან ფუნქციონალურ ჯგუფს:

მაგ. $-SO_3H$, $-SO_3Na$, $-COOH$, $-PO_3H_2$, $-AsO_3Na_2$, $-NH_3Cl$, $\equiv NOH$ და სხ.

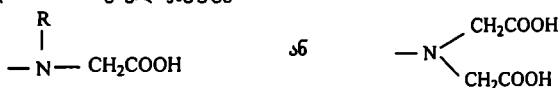
აქტიური ჯგუფის დისოციაციის ხარისხზე დამოკიდებული ფისების გაცვლის უნარი. მაგ. $-SO_3H$ აქტიური ჯგუფი მთლიანად დისოცირებულია,

ამიტომ იონური გაცვლა შესაძლებელია pH-ის დიდ ინტერვალში. პირიქით ჯგუფი $-COOH$ კი სუსტ მჟავა გარემოშიც მცირედ დისოცირებულია. შესაბამისად, ამით ანსხვავებენ **ბლიერმჟავურ** კათიონებს ($-SO_3H$ ან $-PO_3H_2$ აქტიური ჯგუფები) და **სუსტმჟავურ** კათიონებს (აქტიური ჯგუფი $-COOH$). ამის ანალოგიურად ანსხვავებენ **მაღალფუძიან** და **დაბალფუძიან** ანიონიტებს. მაღალფუძიანი ანიონიტები აქტიური ჯგუფების სახით შეიცავენ კარგად დისოცირებად მეოთხეულ ამონიუმის ან პირიდინის ფუძეებს:

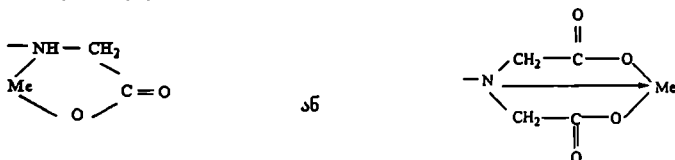


სადაც R, R_1, R_2, R_3 არის ნახშირწყალბადური რადიკალები (ანუ კარკასი), A —მარილის ანიონი. მსგავს ფისებს უნარი აქვთ ანიონების გაცვლისა არა მარტო მჟავა, არამედ ტუტე გარემოშიც. დაბალფუძიანი ანიონები შეიცავენ პირველად, მეორეულ და მესამეულ ამინოჯგუფებს, რომლებიც სუსტი ფუძეები არიან და დისოცირდებიან მხოლოდ $pH < 7$ -ზე. ფისები შეიძლება იყოს პოლიფუნქციონალური, ე.ი. შეიცავდნენ ერთდროულად სხვადასხვა აქტიურ ჯგუფებს.

სინთეზირებულია აგრეთვე ამფოლიტებიც (ანუ ბიპოლარული იონიტები), რომლებიც ერთდროულად შეიცავენ როგორც კათიონიტების, ისე ანიონიტებისათვის დამახასიათებელ ჯგუფებს:

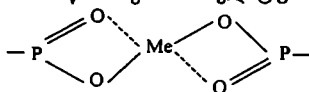


ამფოლიტები ლითონის კათიონებთან ავლენენ მაღალ შერჩევითობას, რადგან უკანასკნელთან ისინი წარმოქმნიან ხელატური ტიპის კომპლექსებს:



ლითონთა იონების მიმართ ფისების შერჩევითობის გაზრდის მიზნით მათ სტრუქტურაში ზოგჯერ შეყავთ დამატებითი ჯგუფები, რომელთაც აქვთ უნარი ადსორბირებულ იონებთან წარმოქმნან შიდაკომპლექსური ნაერთები. ასეთ ფისებს **კომპლექსწარმოქმნელ** ან **ხელატწარმოქმნელებს** უწოდებენ. მაგ. ფისის სტრუქტურაში გლიოქსიმის შეყვანისას მიიღება კათიონიტი, რომელიც ახდენს ნიკელის სელექციურ სორბციას, ხოლო ზო-ოქსიჟინოლინი ანიჭებს ფისს შერჩევითობას სპილენძისა და კობალტის მიმართ. აღსანიშნავია, რომ ჩვეულებრივი ტიპის იონიტებიც ამჟღავნებენ კომპლექსწარმოქმნის უნარს. მაგ. იონიტები,

იონიტები, რომლებიც შეიცავენ — $\text{PO}(\text{OH})_2$ იონოგენურ ჯგუფს. $\text{Me}(\text{UO}^{2+}_2, \text{Fe}^{3+})$ იონებთან ურთიერთმოქმედებისას წარმოქმნიან ხელატური ტიპის ნაერთებს:



ეს განაპირობებს იონთა სორბციის დროს მიმოცვლის მაღალ მუდმივას.

ფისების განსაკუთრებულ ჯგუფს შეადგენს ელექტროიონგამცვლელები (მი). იონგაცვლასთან ერთად ისინი ხასიათდებიან ჟანგვა-აღდგენითი თვისებებით: აღდგენითი (მი^0) და დაჟანგვითი (მი^+) თვისებებით. (მი) შედგენილობაში შეყავთ წერილდისპერსიული ლითონი (მაგ. Cu) ან ლითონის ჰიდროქსიდი [მაგ. $\text{Fe}(\text{OH})_2$]. (მი^+)—ს შედგენილობაში დამჟანგველად შეყავთ ჰიდროქსიდები $[\text{Cu}(\text{OH})_2, \text{Fe}(\text{OH})_3]$. ჰიდრომეტალურგიაში ელექტროიონგამცვლელები (მი) შეიძლება გამოყენებულ იქნან იონთა დაჟანგვისათვის ხსნარში ან ლითონთა აღდგენისათვის მათი ერთდროული სორბციისას.

11.3. იონგაცვლითი ფისების ძირითადი მახასიათებლები

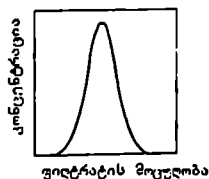
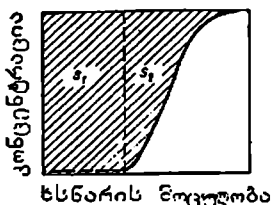
11.3.1. გაფუება

წარმოებაში გამოშვებული ჰაეროვანი — მშრალი იონიტები, შედგებიან 0,5-დან 3-4მმ ზომის მყარი გრანულების ან მძივებისაგან. იონიტები წყალში მოთავსებისას წყლის შთანთქმის შედეგად ფუფებიან (იჯირჯეებიან). გაფუებისას ხდება ბადის გაწეღვა და მოცულობის რამდენჯერმე ზრდა. გაფუების უნარი დამოკიდებულია იონოგენური ჯგუფების და განივი ბმების რაოდენობაზე. მტკიცე სტრუქტურის შემთხვევაში გაფუებამ შეიძლება გამოიწვიოს ფისის გახეთქვა (დასკლამა). წყლის შეღწევა იონიტის ფორებში განაპირობებულია ფისის ფორებში არსებული მაღალი კონცენტრაციის იონების ჰიდრატაციისკენ სწრაფით. გაფუება ხასიათდება **გაფუების კოეფიციენტით**, რომელიც ტოლია გაფუებული ფისის კუთრი მოცულობის ფარდობისა, ფისის საწყისი ფორმის კუთრ მოცულობასთან. გარდა ამისა განსაზღვრავენ **წონით გაფუებას** — რაც ერთი გრამი მშრალი იონიტის მიერ შთანთქმული წყლის რაოდენობის ტოლია.

11.3.2. ფისების გაცვლითი ტევადობა (იონგაცვლის უნარი)

სრული გაცვლითი ტევადობა ხასიათდება იონთა მაქსიმალური რაოდენობით, რომელიც შთანთქმება ფისით მისი გაჯერებისას. ეს მუდმივა განისაზღვრება სტატიკურ პირობებში, როცა სორბციისას ფისის წონაკს აურევვენ გარკვეული მოცულობის ხსნარში, რომელიც შეიცავს ჭარბ რაოდენობის სორბციულ იონს ან დინამიკურ პირობებში სორბციისას, როცა ხსნარს ატარებენ (ფილტრებზე) ფისის ფენაში, რომელიც სვეტშია მოთავსებული. გაცვლითი ტევადობა პერეცობს 3-დან 10 მგექვ/გ ფისისა (მშრალი ან გაფუებული). გაცვლით ტევადობას გამოსახვენ აგრეთვე პროცენტებში (გ/100გ ფისზე).

სტატიკური (წონასწორული) გაცვლითი ტევადობის ქვეშ იგულისხმება ფისის ტევადობა განსაზღვრული მოცულობისა და შემადგენლობის ხსნარში სტატიკურ პირობებში წონასწორობის დამყარებისას.



ნახ. 11.1. სორბციის გამოსავალი მრუდი

ნახ. 11.2. ელუირების გამოსავალი მრუდი

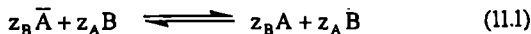
დინამიკური (მუშა) გაცვლითი ტევადობის ქვეშ იგულისხმება ფისის მიერ შთანთქმული იონების რაოდენობა მათ გამოჩენამდე ფილტრატში. დინამიკური გაცვლითი ტევადობა დამოკიდებულია ფისზე ხსნარის გატარების სიჩქარეზე, მის შემადგენლობაზე, ტემპერატურაზე და ფისის მარცვლის ზომებზე. მუშა ტევადობა განისაზღვრება მრუდით (ნახ.11.1). მას შეესაბამება S_1 ფართი – სორბირებული იონის აღმოჩენამდე ფილტრატში. ფართობი შემოსაზღვრული მრუდით და კოორდინატთა ღერძებით ($S_1 + S_2$), სრული გაცვლითი დინამიკური მოცულობის ტოლია. იგი მეტია სტატიკური მოცულობის ტევადობაზე.

ფისზე შთანთქმული იონის დესორბციის პროცესს **ელუირებას** უწოდებენ. ელუირების განხორციელებისას დინამიურ პირობებში (სვეტებში) ელუირების გამოსავლიანობის მრუდი მოცემულია ნახ.11.2-ზე. შთანთქმული იონების ელუირების შედეგად თუ ფისი საკმაოდ “დატვირთულია”, მიიღება ელუატები ლითონის 100–ჯერ და უფრო მეტად მაღალი კონცენტრაციით, ვიდრე საწყის ხსნარში. მაგ. მოლიბდენის 0,2–0,3 გ/ლ კონცენტრაციისას ლებულობენ ელუატს 80–100 გ/ლ Mo შემცველობით. 0,5–2 გ/ლ ურანის შემცველ ხსნარიდან იღებენ ხსნარებს 60–70 გ/ლ U შემცველობით. კათიონიტებს და ანიონიტებს ჩვეულებრივ დასაწყისში “მუხტავენ” (აჯერებენ) განსაზღვრული ნიშნის საწინააღმდეგო იონებით. ამისათვის მიღებულია კათიონიტები H^+ , NH_4^+ , Na^+ და ა.შ. ფორმით: ანიონიტები SO_4^{2-} , Cl^- , OH^- და ა.შ. ფორმით.

11.4. იონური გაცვლის წონასწორობა

11.4.1. წონასწორობის რაოდენობრივი მაჩვენებლები

იონიტის კონტაქტისას ელექტროლიტის ხსნართან ხდება იონური გაცვლა წონასწორობის დამყარებამდე. გაცვლის რეაქცია შესწავლილია და მიმდინარეობს ჩვეულებრივი ქიმიური რეაქციების ანალოგიურად ექვივალენტური თანაფარდობით. A და B იონების გაცვლითი რეაქცია ზოგადად მიმდინარეობს შემდეგი განტოლებით:



აქ z_A და z_B – A და B იონების მუხტებია, იონიტის ფაზა აღნიშნულია ხაზით.

მოქმედ მასათა კანონით ამ რეაქციის წონასწორობის თერმოდინამიკური მუდმივა

$$K_{B/A} = a_A^{Z_B} \bar{a}_B^{-Z_A} / \bar{a}_A^{Z_B} a_B^{Z_A} \quad (11.2)$$

სადაც $\bar{a}_A$, $\bar{a}_B$ და a_A , a_B ფისში და ხსნარში იონთა აქტიობაა. თერმოდინამიკური მუდმივა გამოიყენება იონგაცვლითი პროცესის წონასწორობის თეორიული განსჯისას. პრაქტიკაში ფისის ფაზაში აქტიურობის კოეფიციენტის არ არსებობის გამო გამოიყენება მოჩვენებითი (კონცენტრაციული) წონასწორობის კონსტანტა:

$$K_{c(B/A)} = C_A^{Z_B} \bar{C}_B^{-Z_A} / (\bar{C}_A^{Z_B} C_B^{Z_A}) \quad (11.3)$$

სადაც $\bar{C}_A$, $\bar{C}_B$ და C_A , C_B არის ფისში და ხსნარში მოლური კონცენტრაციები.

წონასწოვრული მდგომარეობის აღწერისათვის, იონური მიმოცვლის მუდმივას გარდა, პრაქტიკული მიზნებისათვის მოხერხებულია კიდევ ორი ერთმანეთთან კავშირში მყოფი სიდიდე: განაწილების კოეფიციენტი D და **სელექტიურობის კოეფიციენტი** $T_{B/A}$. განაწილების კოეფიციენტი D ფისსა და ხსნარს შორის გაცვლილი იონის კონცენტრაციების ფარდობის ტოლია:

$$D_A = \bar{C}_A / C_A \quad (11.4)$$

სელექტიურობის კოეფიციენტი $T_{B/A}$ გაცვლაში მყოფი იონების განაწილების კოეფიციენტების ფარდობის ტოლია:

$$T_{B/A} = \frac{\bar{C}_B / \bar{C}_A}{C_B / C_A} = \frac{\bar{C}_B / C_B}{\bar{C}_A / C_A} = \frac{D_B}{D_A} \quad (11.5)$$

$T_{B/A}$ არის იონიტის საწინააღმდეგო იონების დაშორიშორების უნარის (სელექტიურობის) მოხერხებული რაოდენობრივი მაზასიათებელი. გასაცვლელი იონების თანაბარი მუხტების ($Z_A = Z_B$) შემთხვევაში $K_{c(B/A)} = T_{B/A}$. თუ $Z_A \neq Z_B$, მაგ. მაღალი ტევადობის მქონე იონიტებისათვის, რომელიც წონასწორობაშია განზავებულ ხსნართან იმ შემთხვევაში, თუ $Z_A < Z_B$, სიდიდე $T_{B/A} > K_{cB/A}$, მაშინ როცა $Z_A > Z_B$ - $T_{B/A} < K_{cB/A}$.

11.4.2. იონური გაცვლის იზოთერმები

იონური გაცვლის იზოთერმები გრაფიკულად გამოხატავენ იონიტში საწინააღმდეგო იონის (B) ექვივალენტური წილის n_B დამოკიდებულებას ხსნარში მის ექვივალენტურ წილთან n_B იონების გაცვლისას დამყარებული წონასწორობის პირობებში

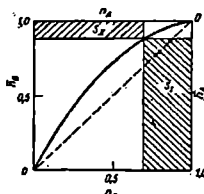
$$\begin{aligned} \bar{A} + B &\rightleftharpoons \bar{B} + A \\ \bar{n}_B &= \frac{Z_B \bar{C}_B}{Z_B \bar{C}_B + Z_A \bar{C}_A} = \frac{Z_B C_B}{N}; & \bar{n}_A &= \frac{Z_A \bar{C}_A}{N} = 1 - \bar{n}_B \\ n_B &= \frac{Z_B C_B}{Z_B C_B + Z_A C_A} = \frac{Z_B C_B}{N}; & n_A &= \frac{Z_A C_A}{N} = 1 - n_B \end{aligned} \quad (11.6)$$

სადაც $\bar{N}$ და N არიან შესაბამისად იონთა ჯამური (მოლური) კონცენტრაციები იონიტის ფაზაში და ხსნარში, გ-ექვ/ლ. (11.3) გამოსახულებაში იონების მოლური კონცენტრაციები შევცვალოთ მათი ექვივალენტური წილით: $\bar{C}_B = \bar{N} n_B / Z_B$; $C_B = N n_B / Z_B$; $C_A = N(1 - \bar{n}_B) / Z_A$ $C_A = N(1 - n_B) / Z_A$, მაშინ

$$K_{CB/A} \approx \left\{ \frac{\bar{N} n_B}{N n_B} \right\}^{Z_A} : \left\{ \frac{\bar{N}(1-n_B)}{N(1-n_B)} \right\}^{Z_B} = \left(\frac{\bar{N}}{N} \right)^{Z_A - Z_B} \cdot \left(\frac{n_B}{1-n_B} \right)^{Z_A} \cdot \left(\frac{(1-n_B)}{(1-n_B)} \right)^{Z_B} \quad (11.7)$$

იმ შემთხვევაში, როცა ($\bar{Z}_A = \bar{Z}_B$) იზოთერმის განტოლება შეიძლება წარმოდგენილი იქნას n_B -ს მიმართ. $n_B = K_{CB/A} n_B / [1 + (K_{CB/A} - 1)n_B]$ (11.8)

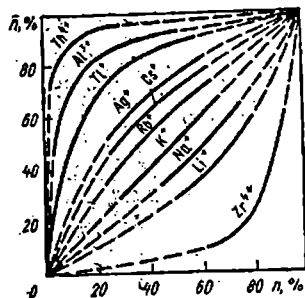
იზოთერმის ფორმა ამ შემთხვევაში განისაზღვრება მხოლოდ $K_{CB/A}$ (როცა $T_{B/A}$ -ს ტოლია) სიდიდით.



ნახ. 11.3. იონიზაციის იზოთერმა

მოკიდებულია იონთა კონცენტრაციაზე. სისტემაში იონთა მცირე კონცენტრაციით (ანუ როცა $n_B=0$ და $\bar{n}_B=0$) $T_{B/A} = K_{CB/A}^{1/Z_A} (\bar{N}/N)^{Z_B/Z_A-1}$ (11.9)

ამგვარად, როცა $Z_A \neq Z_B$, რაოდენობრივი მაზასიათებელი იონიტის შერჩევისათვის საჭიროა არა წონასწორობის კონცენტრაციული მუდმივა, არამედ $T_{B/A}$ - სიდიდე (11.9). ვინაიდან ჩვეულებრივ $\bar{N} \gg N$, იონიტის ფაზა მდიდრდება დიდი მუხტის მქონე იონით იმ შემთხვევაშიც კი როდესაც ამ იონის გაცვლის მუდმივა მცირე მუხტიან იონზე ძალიან მცირეა. მაგ. $Z_A=1$, $Z_B=2$, $\bar{N}=10$ და $N=0,01$ გ-ექვ/ლ, გაცვლის იზოთერმა ამოზნექილია (ე.ი. იონიტი გამდიდრებულია B-იონით) მაშინაც კი როცა $K_{CB/A} > 10^{-3}$; თუ $Z_A=1$, $Z_B=3$, ხოლო $\bar{N}$ და N შესაბამისად ტოლია 10 და 0,01 გექვ/ლ, ანუ როცა $K_{CB/A} > 10^{-6}$



ნახ.11.4. ფენოლფორმალდეჰიდურ კათიონიტზე NH_4^+ და სხვადასხვა ლითონების კათიონებს შორის გაცვლის იზოთერმები

მაშინაც იზოთერმა რჩება ამოზნექილი. იონიტებით მრავალმუხტიანი იონის უპირატესი შთანთქმის ტენდენცია, იწოდება **ელექტროსელექციურობად**. დიდმუხტიანი იონით იონიტის გამდიდრების ხარისხი ამოზნექილი იზოთერმისას მცირდება ხსნარში ამ იონის კონცენტრაციის გაზრდით. გაყოფის კოეფიციენტი $T_{B/A}$ შეიძლება განისაზღვროს იზოთერმის იმ ზედა და ქვედა სწორკუთხედების ფართობების შეფარდებით,

რომლებიც მოცემული შედგენილობის შესაბამის წერტილთან არის შეხებაში. (ნახ.11.3).

მართლაც, $S_1 = \bar{n}_B n_A$, $S_2 = n_A n_B$

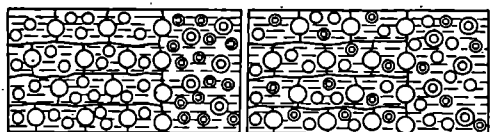
და $T_{B/A} = (\bar{n}_B / n_A) : (n_B / n_A) = S_1 / S_{11}$.

(ნახ.11.4)–ზე ნაჩვენებია NH_4^+ -ის ფორმით ფენოლფორმალდეჰიდურ სულ-ფოკათიონიტის სხვადასხვა იონების გაცვლის იზოთერმები.

მკვეთრად არის გამოსახული სელექციური ცვლილება იონებისათვის Th^{4+} , Al^{3+} , Ti^{3+} , შედარებით ნაკლებია იონებისთვის Ag^+ , Rb^+ და Cs^+ , ხოლო K^+ -ის იონების იზოთერმა ახლოა წრფესთან (შერჩევითობა უგულვებელყოფილია). Na^+ და Li^+ იონების შემთხვევაში იზოთერმები ჩაზნექილია, ფისის სწრაფვა ამ იონების მიმართ უფრო მცირეა ვიდრე NH_4^+ იონებისადმი.

11.5 იონური გაცვლა, როგორც მემბრანული წონასწორობა [1,23,24]

მშრალი იონიტის წყალხსნართან კონტაქტისას წყლის მოლეკულები შეაღწევენ მის ფორებში და იწვევენ იონოგენური ჯგუფების დისოციაციას. ამის შედეგად იონიტის ფაზა შეიძლება განვიხილოთ, როგორც ელექტროლიტის ხსნარი, რომელშიც ერთი იონები დამატებულია უძრავად (ფიქსირებული იონები), მეორენი (საწინააღმდეგო იონები) მოძრავია და გარე ხსნარის იონებთან აქვთ გაცვლის უნარი (ნახ. 11.5).



ა

○ 1, ○ 2, ⊗ 3

ბ

ნახ. 11.5. იონების გაცვლის პროცესის სქემა: ა-იონიტი გაცვლამდე; ბ-იონიტი წონასწორობის დამყარების შემდეგ; 1-ფიქსირებული იონები; 2-საწინააღმდეგო იონები, რომლებზედაც ხდება გაცვლა 3-კოიონები.

შიგა ხსნარისგან განსხვავებით გარე ხსნარში მოძრავია ორივე ნიშნის იონი. შიგა ხსნარის სხვა თავისებურებაა მნიშვნელოვნად მაღალი მისი კონცენტრაცია გარე ხსნართან შედარებით. რადგან მოცულობის მნიშვნელოვანი ნაწილი უკავია კარკასს, შიგა ხსნარში ელექტროლიტის კონცენტრაცია აღწევს 5–10 გ-ექვ/ლ, იმ დროს, როდესაც გარე ხსნარის კონცენტრაცია ჩვეულებრივ არ აღემატება 10^{-3} – 10^{-1} გ-ექვ/ლ. ამის გარდა, მხედველობაში მისაღებია, რომ შიგა ხსნარი არ არის თავისუფალი, რადგან ის იონიტის კარკასის ფორებშია მოთავსებული. ამის გამო იონიტის ფაზიდან იონები მიისწრაფიან გარე შრეში (დიფუნდირებენ). ეს კი არღვევს სისტემის ელექტრონეიტრალობას, რადგან მოძრავია მხოლოდ საწინააღმდეგო ნიშნის იონები. უკანასკნელის გარე ხსნარში გადასვლის გამო იონიტი იღებს ფიქსირებული იონის მუხტს, გარე ხსნარი კი ნიშნის, რომელიც აქვს საწინააღმდეგო იონს. ამის შედეგად იონიტის და გარე ხსნარის საზღვარზე წარმოიქმნება პოტენციალთა სხვაობა, რომლის მნიშვნელობაც იზრდება, სანამ არ მიაღწევს ისეთ მნიშვნელობას, რომელიც საკმარისი იქნება საწინააღმდეგო იონების შემდგომი გამოსვლის შესაწყვეტად. სისტემის დამყარებული წონასწორობა შეიძლება წარმოვიდგინოთ, როგორც ორი მემბრანით გაყოფილი იონური ხსნარის წონასწორობა. მემბრანა გაუმტარია იონების ერთი სახეობისათვის – ფიქსირებულებისათვის. პოტენციალთა სხვაობას, აღძრულს ფაზათა გამყოფ ზედაპირზე, უწოდებენ **დონანის** პოტენციალს

(დონანმა პირველმა შეისწავლა ნახევრადგამტარი მემბრანით გაყოფილი ხსნარების წონასწორობა). დონანის პოტენციალი განისაზღვრება მიახლოებითი განტოლებით:

$$E_d = [RT / (Z_i F)] \ln (\bar{a}_i / a_i), \quad (11.10)$$

სადა Z_i არის საწინააღმდეგო იონების მუხტი; $\bar{a}_i$ და a_i შიგა და გარე ხსნარებში საწინააღმდეგო იონების აქტივობა.

როგორც აღინიშნა, გარეწყალხსნართან კონტაქტისას შეიმჩნევა ფისის გაფუება, რადგან იონიტი - ხსნარის სისტემა სხვადასხვა კონცენტრაციის მქონე ორი ხსნარისაგან შედგენილი სისტემის მსგავსია, რომელიც გამოყოფილია მხოლოდ წყლის გამყოფი მემბრანით. წყლის აქტივობა იონიტის ფაზაში უფრო დაბალია, ვიდრე გარეხსნარში, ამიტომ წყალი გადადის იონიტში, ე.ი. ადგილი აქვს გამხსნელის (წყლის) ოსმოსს. ოსმოსის მამოძრავებელ ძალას წარმოადგენს ოსმოსურ წნევათა სხვაობა: $\pi = (RT/V_{H_2O}) \ln(a_{H_2O} / \bar{a}_{H_2O})$ (11.11)

სადაც a_{H_2O} და $\bar{a}_{H_2O}$ არის წყლის აქტივობა გარე ხსნარში და იონიტის ფისში; V_{H_2O} - წყლის პარციალური მოლური მოცულობა.

წყლის ოსმოსის შედეგად ფისის უჯრედის მოცულობა იზრდება - ხდება იონიტის გაფუება. ფისში წყლის მოლეკულების შეღწევისას წყლის აქტივობებს შორის სხვაობა მცირდება, რაც ამცირებს ოსმოსურ წნევას. ამასთან კარკასში აღიძვრება ძაბვა, რომელიც აკომპენსირებს ოსმოსურ წნევას და ხელს უშლის შემდგომ გაფუებას. გაფუების წონასწორობის დამყარება დამოკიდებულია მშრალი ფისის ერთეულ მოცულობაში იონოგენური ჯგუფების რაოდენობაზე, კარკასის სიხისტეზე (ე.ი. ნაკერის რაოდენობაზე), გარე ხსნარის კონცენტრაციაზე. გაფუების ხარისხი მით მეტია, რაც მეტია იონოგენური ჯგუფების კონცენტრაცია და რაც ნაკლებია კარკასის სიხისტე და გარე ხსნარის კონცენტრაცია. გარდა ამისა თანაბარი სხვა პირობების შემთხვევაში გაფუების ხარისხი დამოკიდებულია ფიქსირებული იონების სახეობაზე და საწინააღმდეგო იონებზე. ძლიერად ჰიდრატირებად იონებს შეესაბამება ფისის ფაზაში წყლის ნაკლები აქტივობა და შესაბამისად მაღალი ოსმოსური წნევა. გაფუების ხარისხი პროპორციულია ოსმოსური წნევების (π) სხვაობისა (ე.ი. იონიტის შიგა წნევისა):

$$V_{\text{გაფ}}/V_{\text{მშრ}} = a \cdot \pi \quad (11.12)$$

სადაც $V_{\text{გაფ}}$ და $V_{\text{მშრ}}$ არის გაფუებული და მშრალი ფისის მოცულობა; a - იონიტის კარკასის სიხისტის დამახასიათებელი მუდმივა (მაღური მუდმივა), რომელიც განივი ბმების ფუნქციას წარმოადგენს. გაფუების წნევა ათეულ მეგაპასკალს აღწევს (ასეულ ატმოსფეროს); ძლიერი ნაკერი გელის სტრუქტურის მქონე მტკიცედ შეკრული ფისები (15-20% DVB*) გაფუებისას მოცულობას ზრდის 1,5-2-ჯერ, სუსტადშეკრულები (0,5-2% DVB) - 5-10-ჯერ. მაკროფორებიანი ფისები უფრო სუსტად ფუფუნებთან, რადგან მათი მოცულობის მნიშვნელოვანი ნაწილი სიცარიელეზე მოდის.

* DVB - დივინილბენზოლი

11.6. იონური გაცვლის სელექციურობა

იონიტი სელექციურია განსაზღვრულ იონთან მიმართებაში, თუ კონცენტრაციული მუდმივა $K_{B/A} > 1$. $K_{B/A}$ მნიშვნელობის გათვლა რაიმე ფორმულით პრაქტიკულად შეუძლებელია, რადგან ხშირ შემთხვევაში იონების აქტივობები უცნობია რთული შედგენილობის წყალხსნართა ელექტროლიტებისათვის და სრულიად უცნობია იონიტის ფისებისათვის. ამიტომ დღეისათვის შესაძლებელია მხოლოდ თვისობრივი ან ნახევრად რაოდენობრივი ახსნა იონთა სელექციურობის რიგის ან წინასწარმეტყველება იონთა გაცვლის კანონზომიერებისა. იონიტი სელექციური იქნება B-მიმართ A-იონთან შედარებით იმ შემთხვევაში, თუ ჯიბსის ენერგიის ცვლილება A და B იონების გადასვლისას გარე ხსნარიდან იონიტიში ნაკლებია ნულზე.

ყოველი იონისათვის ჯიბსის ენერგიის ცვლილება გარე ხსნარიდან შიგა ხსნარში გადასვლისას აღიწერება ფორმულებით: $\Delta G_B - \overline{\Delta G}_B = RT \ln(\gamma_B / \bar{\gamma}_B)$; და $\Delta G_A - \overline{\Delta G}_A = RT \ln(\gamma_A / \bar{\gamma}_A)$, სადაც ΔG_i ან $\overline{\Delta G}_i$ არის ჯიბსის ენერგიების სხვაობა გარე ან შიგა ხსნარებსა და იდეალურ ხსნარებს შორის. ჯიბსის ენერგიის ცვლილება: $(\Delta G_B - \overline{\Delta G}_B) - (\Delta G_A - \overline{\Delta G}_A) = RT \ln \left(\frac{\gamma_B}{\gamma_A} : \frac{\bar{\gamma}_B}{\bar{\gamma}_A} \right)$ (11.13)

ლოგარიტმის ქვეშ გამოსახულება ტოლია $K_{B/A}$ როცა მუხტები ტოლია $z_A = z_B$. როგორც ჩანს $K_{B/A} > 1$, თუ სხვაობა განტოლების მარცხენა მხარეს მეტია ნულზე. ჯიბსის ენერგიის ცვლილება იონების გარე ხსნარიდან შიგა ხსნარში გადასვლისას განისაზღვრება ორი ძირითადი ფაქტორით: იონთა ჰიდრატაციის ენერგიისა და საწინააღმდეგო ნიშნის იონებთან ელექტროსტატიკურ ურთიერთქმედების ენერგიებს შორის სხვაობით.

აუცილებელია გათვალისწინებული იყოს, რომ შიგა ელექტროლიტის იონებს შორის ელექტროსტატიკური ურთიერთობა მეტად არის გამოსახული, ვიდრე გარე ხსნარში. ეს განპირობებულია იონთა ჰიდრატაციის ნაკლები ხარისხით კონცენტრირებულ ელექტროლიტში რომელიც ჩვეულებრივ იონიტის ფაზაში იმყოფება, იონებს შორის მცირე დაშორებით და დიელექტრიკული შეღწევადობის (ϵ) დაბალი მაჩვენებლით. გარდა ამისა დიელექტრიკულ შეღწევადობაზე გავლენას ახდენს ფისის კარკასი, რომელიც ელექტროსტატიკურ ველში ეწინააღმდეგება წყლის მოლეკულების ბლოკის ორიენტაციას. ამასთან, თვითონ კარკასს აქვს დაბალი დიელექტრიკული შეღწევადობა ($\epsilon = 2$), რასაც მიჰყავართ დიელექტრიკული შეღწევადობის საშუალო მნიშვნელობის შემცირებასთან.

11.6.1. კათიონების სელექციურობის რიგები.

ფიქსირებული იონების და შემცვლელი კათიონების სახეობისგან დამოკიდებულებით ექსპერიმენტით დადგენილია სხვადასხვა სელექტიურობის რიგი, რომელიც განისაზღვრება ჰიდრატაციის ენერგიის ან იონიტის ფაზაში ელექტროსტატიკური ურთიერთქმედების შეცვლით.

სულფოკათიონიტზე (ძლიერმჟაური ფისი) გაცვლისას, ერთნაირი მუხტიან კათიონებისათვის დადგენილია სელექტიურობის შემდეგი რიგი: $\text{Li}^+ < \text{H}^+ < \text{Na}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+ < \text{Ag}^+ < \text{Tl}^+$; $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$; $\text{Lu}^{3+} < \text{Yb}^{3+} < \text{Tm}^{3+} < \text{Er}^{3+} < \dots < \text{Ce}^{3+} < \text{La}^{3+}$ ამ რიგების სელექტიურობის განმსაზღვრელ ფაქტორს წარმოადგენს ჰიდრატაციის ენერგია. ტუტე ლითონთა რადიუსის გაზრდით რიგში Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , ჰიდრატაციის სითბო მცირდება და შესაბამისად ტოლია 531, 423, 339, 311 და 280 კჯ/მოლ, მათი სელექტიურობის რიგი ემთხვევა ჰიდრატაციის სითბოს შემცირებას.

მცირედაკამოსახული გავლენა ელექტროსტატიკური ურთიერთქმედების სულფოკათიონიტის სელექტიურობაზე, აიხსნება იმით, რომ ფიქსირებულ ანიონს – SO_3^- აქვს შედარებით დიდი ზომები, ამის გარდა, მუხტი განაწილებულია ჟანგბადის სამ ატომს შორის და თვითოეული ატარებს $(-1/3)$ მუხტს.

სხვადასხვა მუხტის იონების სელექტიურობა იზრდება მუხტის ზრდასთან ერთად. მაგ. რიგში: $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Al}^{3+} < \text{Th}^{4+}$. ამ შემთხვევაში სელექტიურობაზე უმეტეს გავლენას ახდენს ელექტროსტატიკური ურთიერთქმედება, რომელიც იზრდება იონის მუხტის ზრდასთან ერთად.

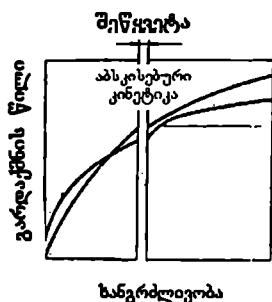
კარბოქსილური (სუსტმჟაური) კათიონებისა და **მმარმჟაურ-ფოსფატური** აქტიური ჯგუფების შემცველი ფისების შემთხვევაში შეინიშნება კათიონების სწრაფვის რიგებში მნიშვნელოვანი განსხვავებები სულფოკათიონების “ნორმალურ” რიგთან შედარებით. მაგ., კარბოქსილური ფისებისათვის ერთმუხტიანი კათიონების სელექტიურობის რიგი საპირისპიროა: $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$. ეს აიხსნება ელექტროსტატიკური ურთიერთქმედების ენერგიის უპირატესი გავლენით სელექტიურობაზე. ფიქსირებულ ანიონს – COO^- – აქვს ნაკლები ზომა, ვიდრე – SO_3^- ამასთან ჟანგბადის ერთ ატომზე მოდის ნახევარი მუხტი. ორივე ეს ფაქტორი ხელს უწყობს ელექტროსტატიკურ ურთიერთქმედების ენერგიის ზრდას. არასრული დისოციაციის დროს ფოსფორმჟაურ კათიონებზე გაცვლის კანონზომიერებისას – PO_3H_2 ჯგუფები ახლოსაა კარბოქსილურ კათიონებზე გაცვლის კანონზომიერებასთან. იონიტის თვისებებიდან და გაცვლის პირობებიდან გამომდინარე შეიძლება დაეაკვირდეთ ტუტემიწიოთა ლითონების კათიონების სელექტიურობის “ნორმალურ”, ნაწილობრივ ან მთლიანად შებრუნებულ რიგს. თუ იონოგენური ჯგუფი მთლიანად იონიზირებულია, მაშინ კათიონების ელექტროსტატიკური ურთიერთქმედების მაღალი ენერგიის გამო ორ მუხტიან ფიქსირებულ ანიონებთან – PO_3^{2-} სელექტიურობის რიგი აღმოჩნდება მთლიანად უპირატესი.

11.6.2. ანიონების სელექტიურობის რიგი

ანიონიტების ფიქსირებული იონები: მეორეული და მესამეული ამინო-ჯგუფები, ამონიუმისა და პირიდინის ფუძეების მეოთხეული ჯგუფები შედგებიან ატომების დიდი რიცხვებისაგან, აქვთ დიდი ზომები და ერთის ტოლი დადებითი მუხტი. რიგ შემთხვევაში საწინააღმდეგო იონების მიახლოება ფიქსირებულ კათიონებთან სივრცობრივად გამწვანებულია. ამის შედეგად ფიქსირებულ კათიონთან ანიონების ელექტროსტატიკური ურთიერთქმედების ენერგია არ არის დიდი

და განმსაზღვრელ როლს ასრულებს იონების ჰიდრატაციის ენერგიის ცვლილება მათი გადასვლისას გარე ხსნარიდან იონიტიში.

ცნობილია, რომ შედარებით დიდი ზომის ანიონები სუსტად არიან ჰიდრატირებული (გამონაკლისს წარმოადგენენ მცირე ზომის OH^- და F^- იონები). თუმცა, განზავებულ ხსნარებში ანიონები მეტად ჰიდრატირებული არიან, ვიდრე იონიტის ფაზაში. ნაკლებად ჰიდრატირებული ანიონები (დიდი ზომის ან ნაკლები მუხტის მქონე) უპირატესად გადადიან იონიტის ფაზაში. იონთა ჰიდრატაციის ენერგია ერთნაირი მუხტის შემთხვევაში მცირდება იონის რადიუსის ზრდასთან ერთად. ამით აიხსნება ერთმუხტიანი იონების შთანთქმის სელექციურობის ცნობილი რიგი მაღალფუძიანი ანიონიტებით განივი კავშირების საშუალო რიცხვით 5–10% DVB: $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{B}_2^- < \text{NO}_3^- < \text{F}^- < \text{ClO}_4^-$ ანიონების მუხტის ზრდით მათი შთანთქმის სელექციურობა მცირდება, რადგან ჰიდრატაციის ენერგია იზრდება მუხტის ზრდასთან ერთად, მაგ. Cl^-



ნახ.11.6. კონტაქტური მრუდები. გელური და აუსკისებური კონტაქტის იონური გაცვლის შეწყვეტის შემთხვევაში

იონზე ReO_4^- იონის გაცვლის კონცენტრაციული კონსტანტა ტოლია 570, რაც სამი რიგით მაღალია ვიდრე ClO_4^{2-} და WO_4^{2-} იონების გაცვლის კონსტანტები 0,18 და 0,078 შესაბამისად (რომელთაც იგივე აღნაგობა აქვთ). მრავალატომიანი ანიონების ჰიდრატაციის ხარისხი დამოკიდებულია არა მარტო მათ ზომაზე, მნიშვნელოვანი გავლენა აქვს სტრუქტურულ ფაქტორს, განსაკუთრებით ჰიდროფილური ჯგუფების არსებობას, რომელიც განსაზღვრავს მათ ურთიერთქმედებას წყალთან. ერთნაირი ტიპის მრავალატომიანი ანიონების შთანთქმის სელექციურობა, რომელიც წარმოიქმნება პერიოდული სისტემის ერთი ჯგუფის ელემენტებით, მცირდება

ანიონების ფუძიანობის ზრდასთან ერთად, (უკანასკნელი, როგორც წესი, იზრდება ატომის ატომური ნომრის ზრდით), რაც აიხსნება ანიონების ჰიდრატაციის გაძლიერებით. ანიონების სელექციურობის ცნობილი რიგებია: $\text{MnO}_4^- > \text{TeO}_4^- > \text{ReO}_4^- > \text{CrO}_4^- > \text{WO}_4^-$; $\text{ClO}_3^- > \text{CrO}_3^- > \text{IO}_3^-$; $\text{SO}_3^{2-} > \text{SeO}_3^{2-} > \text{TeO}_3^{2-}$ გასათვალისწინებელია, რომ მსხვილი ანიონები უმეტესად შლიან წყლის სტრუქტურას, ამიტომ ხელსაყრელია მათი გადასვლა ფისის ფაზაში, სადაც წყლის სტრუქტურა ნაკლებად მოწესრიგებულია. ერთნაირი მუხტის შემთხვევაში მცირე ზომის ანიონი გამოიღვრება იონიტიდან დიდი ზომის ანიონებით. ამით აიხსნება ძლიერფუძიანი ანიონიტის მაღალი სელექციურობა მსხვილ ერთმუხტიან იონების მიმართ: AuCl_4^- , BeO_4^- , MnO_4^- , ClO_4^- . თუმცა გასათვალისწინებელია, რომ მოცემული კანონზომიერება სამართლიანია მხოლოდ იმ შემთხვევაში, თუ ანიონების ზომები მცირეა იონიტის უჯრედთან შედარებით. როცა ისინი ზღვიან ერთნაირი ზომის, მეღვენდება “საცრის ეფექტი” (მსხვილი იონი არ გადის იონიტის უჯრედში) და სელექციურობის რიგი იცვლება საწინააღმდეგოდ.

11.7 იონური გაცვლის კინეტიკა [23,24,27, 28]

11.7.1. იონგაცვლის პროცესების სტადიები

იონგაცვლის პროცესში შეიძლება გამოვყოთ სამი სტადია: 1. იონიტი მთანთქმული საწინააღმდეგო იონების ღიფუზია, მიმართული ხსნარიდან ფაზათა გამყოფ ზედაპირისკენ; 2. გასაცვლელი იონების ღიფუზია საწინააღმდეგო მიმართულებით ფისის მოცულობაში (მთანთქმული იონი ზედაპირიდან იონიტის მოცულობაში, მოცულობიდან იონიტის ზედაპირისკენ გამოდევნელი იონი); 3. ფისიდან გამოდევნილი იონის ღიფუზია ფაზათა გამყოფი ზედაპირიდან ხსნარის მოცულობაში.

აღსანიშნავია, რომ მეორე სტადია წარმოადგენს ერთიან პროცესს და ხასიათდება ორივე იონისათვის ერთიდაიგივე ურთიერთღიფუზიის კოეფიციენტით. ეს გამომდინარეობს გასაცვლელი იონების ექვივალენტური ნაკადების პირობებიდან. რამდენადაც $\bar{J}_i = \bar{D}_i(dC_i/dx)$, სადაც dC_i/dx არის იონის კონცენტრაციის გრადიენტი ღიფუზიის მიმართულებით, ნაკადების ტოლობიდან გამომდინარეობს: $\bar{D}_B(d\bar{C}_B/dx) = -\bar{D}_A(d\bar{C}_A/dx)$,. მინუსი შეესაბამება ურთიერთშემცვლელ იონთა ღიფუზიას საწინააღმდეგო მიმართულებით. ამავე დროს $\bar{C}_A + \bar{C}_B = \bar{C}_x = \text{const}$, $\bar{C}_A = \bar{C}_x - \bar{C}_B$ და $d\bar{C}_A/dx = -d\bar{C}_B/dx$, ეს ნიშნავს $\bar{D}_B = \bar{D}_A = \bar{D}$.

იონგაცვლის სიჩქარე განისაზღვრება ან იონიტის მარცვალში ღიფუზიის სიჩქარით (გელური ღიფუზია), ან ღიფუზიის სიჩქარით სითხის აფსკში, რომელიც მდებარეობს ზედაპირთან (აბსკური ღიფუზია). ზოგიერთ შემთხვევაში პროცესს აკონტროლებს ორივე სტადია. უმეტესად კონცენტრირებულ ხსნარებში (~0,1 მოლი და მეტი) გაცვლის სიჩქარე კონტროლდება მარცვალში ღიფუზიით, დაბალ კონცენტრაციისას კი - გარე ღიფუზიით. საკონტროლო სტადიის ექსპერიმენტალური განსაზღვრის ყველაზე მარტივი და საიმედო მეთოდი არის შეწყვეტის მეთოდი. გელური კინეტიკის დროს შეწყვეტის შემდეგ გაცვლის საწყისი სიჩქარე მეტია, ვიდრე შეწყვეტამდე, რადგან მარცვალში კონცენტრაცია თანაბრდება და კონცენტრაციის საწყისი გრადიენტი იზრდება. აფსკისებური კინეტიკის შემთხვევაში მთანთქმის მრუდს არ აქვს გადახრა (ნახ.11.6)

11.7.2. გარეღიფუზური (აფსკური) კინეტიკის კანონზომიერებანი.

აფსკისებური კინეტიკის დროს პროცესის სიჩქარე განისაზღვრება ფიკის პირველი კანონით. სფერული ფორმის მარცვლებისათვის:

$$\frac{dQ}{d\tau} = sD \frac{C - C_{\text{ფელ}}}{\Delta r_0} = 4\pi r_0^2 \frac{C - C_{\text{ფელ}}}{\Delta r_0} \quad (11.14)$$

სადაც Q - სორბირებული საწინააღმდეგო იონის რაოდენობა, r_0 - ფისის ნაწილაკის რადიუსი, Δr_0 - აფსკის სისქე; C - ხსნარში საწინააღმდეგო იონის კონცენტრაცია; $C_{\text{ფელ}}$ - საწინააღმდეგო იონის კონცენტრაცია, ხსნარში იონიტის

ზედაპირის საზღვართან. მარცვლით სორბირებული საწინააღმდეგო იონის საერთო რაოდენობა:

$$Q = 4/3 \pi \cdot r_0^3 \bar{C} \quad (11.15)$$

სადაც $\bar{C}$ არის ფისში საწინააღმდეგო იონის კონცენტრაცია.

თუ დაუშვებთ, რომ გამყოფ ზედაპირზე არსებული ხსნარი ფისთან იმყოფება წონასწორობაში, მაშინ კონცენტრაცია $\bar{C}$ ფისში შეიძლება წარმოვიდგინოთ როგორც ფუნქცია $C_{\text{ზღ}}$. განაწილების კოეფიციენტი α -ს მუდმივი მნიშვნელობის დროს

$$C_{\text{ზღ}} = \bar{C} / \alpha = Q / (4/3 \pi r_0^3 \alpha). \quad (11.16)$$

$C_{\text{ზღ}}$ -ის (11.14)-ში ჩასმისას, მიიღება:

$$dQ/d\tau = \frac{4\pi r_0^2 D}{\Delta r_0} \left[C - \frac{Q}{4/3 \pi \cdot r_0^3 \alpha} \right] = \frac{3D}{r_0 \Delta r_0 \alpha} (4/3 \pi \cdot r_0^3 C \alpha - Q) \quad (11.17)$$

წონასწორობისას სორბირებული საწინააღმდეგო იონების რაოდენობა განისაზღვრება ტოლობით $Q_\infty = 4/3 \pi r_0^3 C \alpha$; ამასთან გათვალისწინებულია, რომ $C_{\text{ზღ}} = \bar{C} / \alpha$ და რადგანაც გაჯერებისას $C_{\text{ზღ}} = C$, მაშინ $\bar{C} = C \alpha$.

თუ შემოვიტანთ აღინიშნას $K \equiv 3D / (r_0 \Delta r_0 \alpha)$, მიიღება

$$dQ/d\tau = K (Q_\infty - Q) \quad (11.18)$$

(11.18)-ის ინტეგრირებისას საწყისი პირობით $Q = 0$, $\tau = 0$ დროს, მიიღება

$$F(\tau) = Q / Q_\infty = 1 - \exp(-K\tau) \quad (11.19)$$

სადაც $F(\tau)$ - სორბირებული იონის ფარდობითი წილია შესაძლო მაქსიმალური (წონასწორულ) მნიშვნელობიდან.

(11.19) განტოლების გალოგარითმირების შემდეგ მიიღება მოსახერხებელი განტოლება:

$$\ln(1-F) = -K\tau \quad (11.20)$$

11.7.3. გელური კინეტიკის კანონზომიერებანი

ფისის მარცვალში დიფუზიის პროცესის აღწერისათვის კონცენტრაციის გრადიენტის დროში ცვლილების გათვალისწინებით, აუცილებელია გამოვიდეთ ფიკის მე-2 კანონიდან - $\partial \bar{C}_i / \partial \tau = D(\partial^2 \bar{C}_i / \partial x^2)$.

$$(11.21)$$

სფერული ნაწილაკის შემთხვევაში:

$$\partial \bar{C}_i / \partial \tau = D \left[\left(\partial^2 \bar{C}_i / \partial r^2 \right) + (2/r) (\partial \bar{C}_i / \partial r) \right] \quad (11.22)$$

სადაც r - მანძილია სფერული ნაწილაკის ცენტრიდან, $\bar{D}$ - ფისში დიფუზიის კოეფიციენტი. (11.22) განტოლება გამოიყენება შემდეგი ზღვრული პირობებისთვის. 1. თუ $r=0$, მაშინ $\bar{C}_{i0}$ მთელ მარცვალში ერთნაირი მნიშვნელობისაა; 2. თუ $r=\infty$, მაშინ $\bar{C}_i = \bar{C}_i(\text{წონასწ})$ ერთნაირია მთელ მარცვალში; 3. თუ ყველა მნიშვნელობისთვის $r \neq 0$, მაშინ მარცვლის ზედაპირი იმყოფება ხსნართან წონასწორობაში $\bar{C}_i(r=r_0) = \bar{C}_{\text{წონ}}^{\text{ზღ}} = \alpha C_{\text{ხსნ}}$, სადაც $\bar{C}_{\text{წონ}}^{\text{ზღ}}$ კონცენტრაციაა ზედაპირზე, α -განაწილების კოეფიციენტი, $C_{\text{ხსნ}}$ - ხსნარის კონცენტრაციაა,

რომელიც მუდმივადაა მიჩნეული; r - მარცვლის რადიუსი. $F(\tau) = Q/Q_\infty$ გარდაქმნისათვის მიღებული გამოსახულება:

$$F(\tau) = \frac{Q}{Q_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2\tau}{r_0^2}\right) \quad (11.23)$$

სადაც $n = 1, 2, 3,$

გარდაქმნის წილი $F(\tau)$ დამოკიდებულია $\bar{D}\tau/r_0^2$ პარამეტრზე. ამრიგად, გელური კინეტიკის შემთხვევაში გაცვლის აბსოლუტური სიჩქარე დიფუზიის კოეფიციენტის პროპორციულია და რადიუსის კვადრატის უკუპროპორციულია.

(11.23) განტოლება მოსახერხებელია გამოყენებულ იქნას კოორდინატებში: $(Q/Q_\infty, B\tau)$, სადაც $B = \bar{D}\pi^2/r_0^2$ მაშინ:

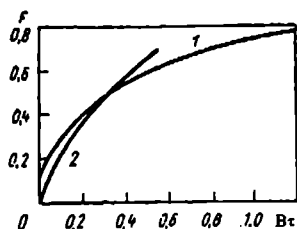
$$F = Q/Q_\infty = 1 - (6/\pi^2) \sum_{n=1}^{\infty} (1/n^2) \exp(-n^2 B\tau) \quad (11.24)$$

F -ის მნიშვნელობა გათვლილი $B\tau$ სიდიდეებიდან მოცემულია ცხრილ 11.1 -ში.

ცხრილი 11.1. F -ის მნიშვნელობა გათვლილი $B\tau$ -სიდიდეებით ბოიდის, აღამსონისა და მაიერის მიერ.

$B\tau \cdot 10^4$	F	$B\tau \cdot 10^2$	F	$B\tau$	F
0.10	0.0035	1.0	0.090	0.8	0.720
0.20	0.0050	2.0	0.125	1.0	0.775
0.40	0.0070	3.0	0.155	1.2	0.818
0.60	0.0083	4.0	0.180	1.5	0.865
0.80	0.0095	5.0	0.205	2.0	0.915
1.00	0.0105	6.0	0.225	2.5	0.950
1.50	0.0130	8.0	0.265	3.0	0.970
2.00	0.0153	10.0	0.300	3.5	0.98

ექსპერიმენტული შედეგების დამუშავებისას ცხრილი 11.1 -ის მიხედვით აგებენ გრაფიკს F და $B\tau$ დამოკიდებულებით (ნახ.11.7), სადაც ყოველი ექსპერიმენ-



ნახ.11.7. ფისზე სორბციის კინეტიკური მრუდები (გამოთვლითი). სიჩქარე განისაზღვრება: 1. დიფუზიით ფისში (გელური კინეტიკა); 2. გარედირფუზიით ხსნარის აფსკის გავლით.

ტული F - მონაცემებით პოულობენ $B\tau$ მნიშვნელობას და კონტაქტის ხანგრძლივობაზე გაყოფით საზღვრავენ B -ს. B -ს მნიშვნელობის მიხედვით ანგარიშობენ იონიტის მარცვალში დიფუზიის სიჩქარეს.

რეაქციის მცირე გარდაქმნისას (11.23) განტოლების მარჯვენა მხარე ნულა იცვლება, ამიტომ მოსახერხებელია გათვლებისათვის გამოყენებული იქნეს მიახლოება: $F = (6/r_0)\sqrt{D\tau/\pi}$ ან $F = (6/\pi^{1/2})\sqrt{B\tau} = 1,08\sqrt{B\tau}$ (11.25)

ეს მიახლოებები იძლევიან მაღალ - $F=0,05$ -მდე და საკმაო - $F=0,2 \div 0,3$ სიზუსტეს. $F > 0,7$ დროს (ანუ მაღალი ხარისხის გარდაქმნისას) მცირდება მაღალი ხარისხის წევრები, რაც იძლევა შემდეგ გამართლებას:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D\tau}{r_0^2}\right) \text{ ან } F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp(-B\tau) \quad (11.26)$$

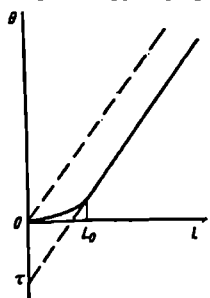
$\bar{D}$ -ს განსაზღვრისათვის აიგება გრაფიკი ნახევარლოგარითმულ კოორდინატებში: $\ln(1-F) = \ln(6/\pi^2) - B\tau$. წრფის დახრის კოეფიციენტიტ განისაზღვრება B , ხოლო შემდეგ ანგარიშობენ $\bar{D}$ -ს.

$\bar{D}$ -ს მნიშვნელობა სხვადასხვა იონებისთვის ფისში იცვლება $10^{-8} - 10^{-9}$ სმ²/წმ (აღსანიშნავია, რომ D -ს სიდიდე ხსნარებში $10^{-4} - 10^{-5}$ სმ²/წმ რიგისაა). დიფუზიის კოეფიციენტი $\bar{D}$ მცირდება იონიზში ჰიდრატირებული იონების ზომის და ჩანაკერების რაოდენობის ზრდასთან ერთად.

11.8. იონური გაცვლა სვეტებში

ჰიდრომეტალურგიაში გავრცელებულ მეთოდს წარმოადგენს იონგაცვლითი ფისებით შევსებული სვეტებში ხსნარების გატარება. სტატიკური მეთოდის მიხედვით ზდება ფისებთან ხსნარების შეყვანა წონასწორობის დამყარებამდე. ერთჯერადი კონტაქტის შემდეგ, ხსნარი ხშირად კიდევ შეიცავს გასაცვლელ იონს. აუცილებელია ხსნარის კონტაქტის გამეორება ახალ ფისთან ან ფისის ჭარბი რაოდენობით გამოყენება.

ფისის ფენაზე ფილტრაციის შემთხვევაში დინამიკური მეთოდის პირობები



ნახ. 11.8. დაციითი მოქმედების მ-დროის დამოკიდებულება სორბენტის ფენის L სიგრძისაგან; L_0 - სობოლუვი ფრონტის ფორმირების ზონის სიგრძე.

უფრო კარგია, რადგან სვეტის გასწვრივ ხსნარის გადაადგილებისას იგი შეხებაში მოდის გამოყენებული იონიტის ახალ შრეებთან. მნიშვნელოვანია ისიც, რომ დინამიკურ პირობებში უფრო სრულად, ვიდრე სტატიკურში გამოიყენება ფისის გაცვლითი ტევადობა, რადგან გამოსაღვანი იონების მოცილება ხსნარის ნაკადთან ერთად გადაადგილებს იონური გაცვლის წონასწორობას. განსაკუთრებულად ეფექტურია სვეტების გამოყენება თვისებებით ახლოს მდგომი ელემენტების დასაშორებლად. დინამიკურ პირობებში სორბციის პროცესზე სტატიკური ფაქტორების გავლენა (იონგაცვლითი წონასწორობის პარამეტრები), კინეტიკური ფაქტორის (გაცვლის სიჩქარე) და ხსნარის მოძრაობის სიჩქარის ერთდროული გათვალისწინება იძლევა სორბციის დინამიკას. იონიტის L - სიგრძის ფენა აირის ან ხსნარის ნაკადის მოცემულ სიჩქარეზე

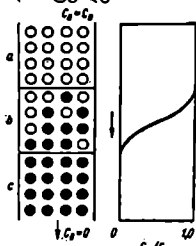
ხასიათდება დაცივითი მოქმედების დროით θ (დრო ხსნარის გაშვების დაწყებიდან “გახტომამდე”). მოსალოდნელი იყო, რომ θ უნდა ყოფილიყო ზაზოვანი L -თან $\theta = KL$. სინამდვილეში ზაზოვრივი დამოკიდებულება შეინიშნება მხოლოდ $L > L_0$ (ნახ. 11.8). 6. შილოვის მიერ დადგენილია დინამიკურ პირობებში მიმდინარე სორბციის ორი პერიოდი: 1. მუშა ფენის ფორმირების პერიოდი (τ); 2. ამ ფენის პარალელურად გადატანის პერიოდი. შილოვის თანახმად, დაცივითი მოქმედების დრო θ განისაზღვრება განტოლებით:

$$\theta = KL - \tau \quad (11.27)$$

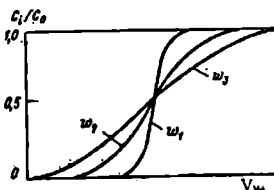
სადაც τ არის დამცავი მოქმედების დროის დანაკარგი. ამ განტოლებაში კოეფიციენტი K (წთ/სმ) ახასიათებს შთანთქმის წონასწორობას (პროცესის სტატიკა) და შეიძლება გაითვალისწინოს, თუ ცნობილია ფისის წონასწორობილი შთანთქმის უნარი ხსნარის მოცემული საწყისი კონცენტრაციის დროს:

$$K = asd / (C_0 v) \quad (11.28)$$

სადაც a – არის ფისის წონასწორობილი შთანთქმის უნარი (ხსნარის საწყისი C_0 კონცენტრაციისას), გ/სმ³, s – სვეტის განივკვეთი სმ², d – ფისის ჩაყრილი მასა, გ/სმ³; v – სითხის დინების სიჩქარე გ/წთ. დაცივითი მოქმედებითი დრო θ დამოკიდებულია პროცესის კინეტიკურ პარამეტრებზე; მას პოულობენ ექსპერიმენტალური მონაცემების საფუძველზე. შილოვის განტოლება (11.27), რომელიც ითვალისწინებს სორბციული ფრონტის სვეტის გასწვრივ გადაადგილებას, გამოიყენება მხოლოდ სორბციის ამოზნექილი იზოთერმის შემთხვევაში (შთანთქმული იონის სწრაფვა იონიტის მიმართ მეტია, ვიდრე გამოსადევნი იონის სწრაფვა). ჩაღრმავებული იზოთერმის შემთხვევაში (როცა მეტად სორბირებული იონი გამოიდევნება ნაკლებ სორბირებულით) ფრონტის პარალელური გადანაცვლება არ შეიძინევა ფრონტის ინტენსიური ჩარეცხვის გამო.



ნახ. 11.9 სვეტში იონგაცვლის პროცესის სქემა: 1-იონიტი, გაჯერებული A იონებით; 2-იონიტი, გაჯერებული B იონებით.



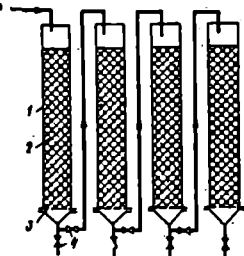
ნახ. 11.10. სორბციის გამოსავლიანობის მრუდები, ხსნარის ნაკადის სხვადასხვა სიჩქარეზე ($w_3 > w_2 > w_1$).

დამცველი მოქმედების დროის დანაკარგის მიზეზები ასეთია: 1. სორბციული წონასწორობა მყისიერად არ მყარდება, ამიტომ შთანთქმული ნივთიერების ნაწილი, ვერ ასწრებს რა პირველი ფენის გაჯერებას, შთანთქმება მომდევნო ფენით; 2. აღინიშნება ხსნარის არხისებური გახტომა, დაკავშირებული იონიტის

მარცვლების არათანაბარ განაწილებასთან, ასევე კედლის ეფექტი — კედლებთან ნაკადის უფრო სწრაფი გადაადგილება. გასაცვლელი იონების განაწილება სვეტის გასწვრივ სქემატურად მოცემულია ნახ. 11.9. პირველად ფისი გაჯერებულია A იონებით, რომელიც გამოიდევნება B იონებით. იონიტის ზედა შრეში (ზონა a) ყველა A იონი ჩანაცვლებულია B იონით (იონიტი გაჯერებულია B-თი). ხ ზონა გარდამავალია, მასში ხდება A იონების B-თი შეცვლა. ქვედა შრეებში (ზონა C) იონიტი ჯერ კიდევ მთლიანად გაჯერებულია A იონებით. ხსნარის გატარებისას გარდამავალი ზონა სიგანეში არ იცვლება (ამოზნექილი იზოთერმის შემთხვევაში) და გადაადგილდება სვეტის გასწვრივ, როდესაც გარდამავალი ზონის წინა ნაწილი მიადწევს სვეტის ბოლოს, შეინიშნება ე.წ. "გახტომა" (ხსნარში ჩასანთქმელი იონის გამოჩენა). იონიტის გამოყენების ხარისხი (ე.ი. ნახტომამდე არსებული ტევადობის ფარდობა მთლიან ტევადობასთან) დამოკიდებულია გარდამავალი ზონის სიგანეზე, ანუ B იონების ფრონტის სიმწვავეზე. თუ იონიტი მნიშვნელოვნად სელექციურია B იონების მიმართ (ამოზნექილი იზოთერმა), მიიღება მწვავე ფრონტი (იონების საკმაოდ მაღალი სიჩქარის დროს). თუ იონიტი სელექციურია A იონების მიმართ (ჩაზნექილი იზოთერმა) ფრონტი გადაადგილებასთან ერთად თანდათან წაირეცხება (ნახ.11.9).

სორბირებული იონების სვეტის გასწვრივ განაწილებაზე ჩვეულებრივ მსჯელობენ გამოსავალი მრუდებით, ე.ი. იონების კონცენტრაციის ცვლილებით ფილტრატში, რომელიც გამოედინება სვეტიდან. გარდამავალი მრუდი ახასიათებს ფრონტის სიმწვავეს, გარდამავალი ზონის სიგანეს (ნახ. 11.10) ფრონტის გამწვავებას ხელს უწყობს: 1. გაცვლის სიჩქარის გაზრდა (მაგ. იონიტის მარცვლების შემცირების გზით, ნაკერების რაოდენობის შემცირებით, ტემპერატურის გაზრდით); 2. ნაკადის სიჩქარის შემცირება; 3. საწყისი ხსნარის კონცენტრაციის შემცირება. ბოლო ორი ფაქტორის გამოყენება დაკავშირებულია სორბციის დროის გაზრდასთან. ამის გარდა, ფრონტის ზედმიწევნით ნელა გადაადგილებისას ხსნარში მჟღავნდება სიგრძივი დიფუზია (ნაკადის ძალიან მცირე სიჩქარის დროს). პრაქტიკაში მიღებულია დადგინდეს ნაკადის ოპტი-

საწყისი
ხსნარი

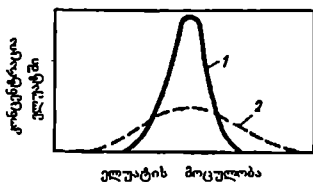


მალური სიჩქარე, ანუ ნაკადის ოპტიმალური ტევადობა (ნოტ), რომლის დროსაც საბუთო ტევადობა (ტევადობა გახტომამდე) საკმაოდ მაღალია (ის უნდა შეადგენდეს 0,7 — 0,8 ნოტ). როგორც ნახ. 11.9-დან ჩანს ფისის ტევადობა გამოხტომამდე ნაკადის სხვადასხვა

ნახ. 11.11. ლითონის იონგაცვლითი ამოღების სვეტთა ბატარეა: 1-სვეტები; 2-იონიტის ფისი; 3-სადრენაჟო ბადე; 4-ნაკადების გადასართველი ორგანები

სიჩქარის დროს მკვეთრად განსხვავებულია. პრაქტიკულად, სიჩქარის მუშა პარამეტრად გამოიყენება გასატარებელი ხსნარის მოცულობის ფარდობა ფისის ერთეულ მოცულობასთან დროის ერთეულში (მაგ. ხსნარის მოცულობა მ³-ში

12³ ფისზე 1 სთ-ში). წარმოებაში გამოსატანი იონის შთანთქმას ახორციელებენ ხსნარის გატარებით რამოდენიმე მიმდევრობით ჩართულ სვეტში, (ნახ. 11.11).

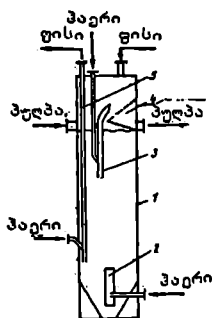


ნახ.11.12. ნორმალური (1) და არახელსაყრელი (2) ელუირების დიფერენციალური მრუდები.

ახელსაყრელია და შეიძლება განპირობებული იყოს ელუირებული ხსნარის მაღალი სიჩქარით ან ელუენტის არასწორი შერჩევით.

11.9. იონური გაცვლა პულპიდან

დიდი უპირატესობა აქვს ლითონთა იონგაცვლით ამოღებას ღირებულების ხსნარიდან, უმეტესად პულპიდან, ფილტრაციის გარეშე, (რომელიც საკმაოდ ძვირი ოპერაციაა, მოითხოვს დიდ თანხებს, მნიშვნელოვან ფართობს და სხვა) იონგაცვლას პულპიდან იყენებენ ურანის, ოქროს, მოლიბდენის ჰიდრომეტალურგიაში. ამ შემთხვევაში გამოიყენება მექანიკურად მდგრადი ფისები, მარცვლის სიდიდით 0,5–1,5 მმ, რომელიც სიდიდით უნდა აჭარბებდეს პულპაში არსებულ მკვერვ ნაწილაკებს (ჩვეულებრივ 0,1 მმ-ზე ნაკლებია). სორბციას ატარებენ მკვერვი პულპიდან (მე:ხს = 1:1) პნევმატურ აპარატში (ნახ. 11.13) ფისის ჩატვირთვა – გადატვირთვა ხორციელდება აეროლიფტური ტრანსპორტით.



ნახ. 11.13. პულპიდან სორბციის უწყვეტი პროცესის აპარატის სქემა: 1 – კორპუსი; 2 – აეროლიფტური მორევისათვის; 3 – აეროლიფტური პულპის ტრანსპორტირებისათვის; 4 – გამოყოფი ელემენტი; 5 – აეროლიფტური ფისის ტრანსპორტირებისათვის

მე – II თავის კითხვები და ამოცანები

1. ნიშნები ">" ან "<" დაუსვით სორბირებათა დამახასიათებელ რიგებში: F^- , Cl^- , Br^- , I^- ; ReO_4^{2-} , CrO_4^{2-} ; Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} ; Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ . მოქმედებს თუ არა ფუნქციონალური ჯგუფების სახეობა ნიშნების განლაგებაზე?

2. როგორ მოქმედებს იონიტიზაცია იონთა ურთიერთდოზუზიის კოეფიციენტზე:

- 1) მიმოცვლილი იონების რაოდენობა; 2) მათი მუხტის სიდიდე; 3) ფიქსირებული იონების მუხტის სიდიდე და მათი კონცენტრაცია; 4) DVB-ს % სტიროლ-დივინილბენზოლიანი მატრიცი ფისში.
- 5) ტემპერატურა; 6) გარე ხსნარის კონცენტრაცია?

3. რომელ შემთხვევაში უფრო შესაძლებელია გელური კინეტიკის რეჟიმი: იონიტის მარცვლის 0,1 თუ 1 მმ რადიუსის დროს; გარე ხსნარის 0,0001 თუ 0,01 მოლ/ლ კონცენტრაციაზე?

4. იონიტის გაჯერების ხარისხის დამოკიდებულების შესწავლა 0,8 მმ მარცვლის რადიუსის სორბციის ხანგრძლივობისაგან. მუდმივი კონცენტრაციის ხსნარიდან მიღებული შემდეგი მონაცემები:

t , სთ.....	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	6,0
Q/Q_{∞}	0,29	0,53	0,72	0,89	0,94	0,99

განსაზღვრეთ მალიმიტირებული სტადია და გაითვალეთ დიფუზიის კოეფიციენტი გელური კინეტიკის რეჟიმის შემთხვევაში ან სიჩქარის კონსტანტა აფსკის წარმოქმნისას. პასუხი: $K = 2 \cdot 10^{-4} \text{ წმ}^{-1}$

5. 0,8 მმ მარცვლის სიდიდის იონიტის ნაჯერობის ხარისხის სორბციის ხანგრძლივობისაგან დამოკიდებულების შესწავლის დროს მიღებულია შემდეგი შედეგები:

t , სთ.....	3	6	12	24	48	72
Q/Q_{∞}	0,36	0,46	0,65	0,78	0,93	0,97

განსაზღვრეთ მალიმიტირებული სტადია და გაითვალეთ დიფუზიის კოეფიციენტი გელური კინეტიკის რეჟიმის შემთხვევაში ან სიჩქარის კონსტანტა აფსკის წარმოქმნისას. პასუხი: $D = 5 \cdot 10^{-9} \text{ სმ}^2/\text{წმ}$

6. 0,8 მმ-ის რადიუსის მქონე იონიტზე სორბციის კინეტიკის პროცესის ხანგრძლივობისაგან ნაჯერობის ხარისხის დამოკიდებულების შესწავლისას მიღებულია შემდეგი შედეგები:

τ , სთ.....	2	4	8	12	16	20
Q/Q_{∞}	0.44	0.56	0.77	0.82	0.90	0.93

როგორი უნდა იყოს 0,4 მმ-იანი რადიუსის მარცვლის იონიტზე სორბციის ხანგრძლივობა 90%-ის ნაჯერობის ხარისხის მისაღწევად იმავე პირობებში. პასუხი: 4 სთ.

7. 0,4 მმ-იანი რადიუსის მქონე იონიტზე სორბციის კინეტიკის შესწავლისას მუდმივი კონცენტრაციის ხსნარიდან მიღებულია შემდეგი მონაცემები:

t , სთ.....	1	2	3	4	5	6
Q/Q_{∞}	0,44	0,67	0,83	0,90	0,94	0,97

როგორი უნდა იყოს სორბციის ხანგრძლივობა 0,8 მმ-იანი რადიუსის მქონე იონიტის შემთხვევაში 90% ნაჯერობის ხარისხის მისაღწევად იმავე პირობებში? პასუხი: 8 სთ

8. ReO_4^- -ის ანიონების სორბციის პროცესის კინეტიკის შესასწავლად სტატიკურ პირობებში ბლიერ-ფუბე ფისი AB-17(6)-ის ზედაპირზე სორბირებული რენიუმის ფარდობითი რაოდენობის დროისაგან დამოკიდებულებისთვის მიღებულია შემდეგი მონაცემები:

t , წთ.....	120	180	240	300	460
Q/Q_{∞}	0,52	0,62	0,72	0,77	0,81

განსაზღვრეთ პროცესის მალიმიტირებული სტადია და კინეტიკური პარამეტრები: დიფუზიის კოეფიციენტი (გელური კინეტიკის შემთხვევაში) ან სიჩქარის კონსტანტა (აფსკის წარმოქმნისას). მარცვლის დიამეტრა 0,8 მმ.

პასუხი: $D = 2 \cdot 10^{-9} \text{ სმ}^2/\text{წმ}$

9. ღინამიკურ (მუშა) პირობებში კათიონიტებზე Ca^{2+} -ის კათიონების სორბციისას მიღებულია ფისის ღინამიკური გაცვლის მოცულობითი ტევადობის (ტევადობა გახტომამდე) დამოკიდებულება ფილტრაციის სიჩქარისაგან.

ფილტრაციის სიჩქარე, მ/სთ	1	5	10	15
მოცულობითი ტევადობა %, (მასური)	2,48	2,06	1,50	1,0

ამ დამოკიდებულებით განსაზღვრეთ სრული ღინამიკური მოცულობითი ტევადობა (საშტ) პასუხი: 2,55%.

1. Вольдман Г.М., Зеликман А.Н. Теория гидрометаллургических процессов. М. Металлургия, 1993, 400 с.
2. Зеликман А.Н., Вольдман Г.В., Белявская Л.В. Теория гидрометаллургических процессов. М. Металлургия 1983, 400 с.
3. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. М. Химия, 1976, 483 с
4. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М. 1963, 640 с. Пер. с англ.
5. Мищенко К.П., Полтарацкий Г.М. Термодинамика и структура водных и неводных растворов электролитов. Л. Химия, 1976, 328с.
6. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л. Химия, 1984. 272 с.
7. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. М. Металлургия, 1987, 686 с.
8. ლ. ბერეკიანი. ფიზიკური ქიმიის კურსი. თბილისი. "განათლება", 1997, 350 გვ.
9. Рузанов Л.П., Гуляницкий Б.С., Равновесные превращения металлургических реакции. М. Металлургия 1975, 416 с.
10. Карапетянц М.Х., Карапетянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М. Химия, 1968,
11. Киреев В.А. Методы практических расчетов термодинамики химических реакции. М. Химия, 1970, 519 с.
12. Справочник химика т. III. М.Л. Химия, 1965, 1005с.
13. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. т.4. М. Госхимиздат, 1963, 288 с.
14. Дамаскин Б.Б., Петров А.К. Основы теоретической электрохимия. М. 1978, "Высшая школа", 238 с.
15. Glastonbury L.B. Advances in extractive Metallurgy. The Inst. Mining Met. London. 1979
16. Безденежных А.А. Инженерные методы составления уравнений скорости реакции и расчета кинетических констант. Л. Химия, 1973, 256 с.
17. Левин А.И. Электрохимия металлов. М. Металлургия, 1982, 294 с.
18. Каковский И.А., Набойченко С.С. Термодинамика и кинетика гидрометаллургических процессов. Алма-Ата. Наука, 1986, 268 с.
19. Rate Processes of Extractive Metallurgy # Ed. by Sohn H.Y. Wadsworth M.E. London; Plenum Press, 1979, 472 p.
20. Хабаши Ф. Основы прикладной металлургии т. 2. Гидрометаллургия. М. Металлургия, 1975, 389 с. Пер. с англ.
21. Применение новых физических методов для интенсификация металлургических процессов. Научн. тер. МИС и С №77, М. 1974.
22. Полькин С.И., Адамов Э.В., Панин В.В. Технология бактериального выщелачивания цветных и редких металлов М. Недра. 1982, 288с.
23. Вольдман Г.М. Основы экстракционных и ионообменных процессов гидрометаллургии М. Металлургия 1982. 376с.
24. Ритчий Г.М., Эшбрук А.В. Экстракция. Принципы и применение в металлургии М. Металлургия, 1983 г. 480 с. Пер. с англ.
25. Хартли Ф., Бергес К., Олкок Р. Равновесия в растворах. М. Мир. 1983. 360 с. Пер. с англ.
26. Драго Р. Физические методы неорганической химии. М. Мир. 1981 т. 1 454 с, т 2, 456 с. Пер. с англ.
27. Сеявин М.М. Ионный обмен в технологии и анализ неорганических веществ М. Химия 1980 271 с.

28. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы) М. Химия 1980. 336.
29. Васерман Н.М. Химическое осаждение из растворов. М. Химия 1980 205 с.
30. Кирчинцев А.Н., Грушников Л.И., Лаврентева В.Г. Справочник Растворимость неорганических веществ в воде. Л. Химия 1972. 245 с.
31. Джонсон К. Численные методы в химии. М. Мир, 1983, 504 с. Перю с англ.
32. Стрикленд – Констэбл Р.Ф. Кинетика и механизм кристаллизации. Л. Недра 1971. 310 с. Пер. с англ.
33. Агладзе Г.Р. Электросинтез окислителей и электрохимическая очистка сточных вод. Тб. 1994 "Мециниереба" 219 с.
34. Скорчилетти В.В. Теоретические основы коррозии металлов. М. Химия 1973. 261 с.
35. Коррозия справочник под ред. Шрейдера Л.Я. М. Металлургия 1981. 630с. пер. с англ.
36. სტურუა რ. ფლოტაცია. თბილისი. "ტექნიკური უნივერსიტეტი". 2000 წ. 175 გვ
37. Чантурия В.А., Назарова. Г.А. Электрохимическая технология в обогачительно-гидрометаллургических процессах. М. 1977. г. Наука 159 с.
38. პ. გოგორიშვილი, გ. გელეიშვილი. სპილენძის აღდგენა წყალბადით ავტოკლავეში. თბ. საქ. მეცნ. აკადემიის შრომები 1986 წ.
39. Ласкорин Б.Н. и др. Экстракция и сорбция в металлургии никеля, кобальта и меди. М. Цветметинформация. 1970. г.
40. Шаскольская М.П. Кристаллография М. Высшая шк. 1976. г. 390 с.
41. Хамский Е.В. Кристаллизация из растворов. Л. Наука 1976. г. 150 с.
42. Зеликман А. Н., Крейн О.Р., Самсонов Г.В. Металлургия редких металлов. М. Металлургия 1978. г. 560 с.
43. Лодиз Р., Паркер Р., Рост монокристаллов. М. Мир. 1974 540 с. Пер с англ.
44. Ньвелт Я., Кристаллизация из растворов. М. Химия 1974 г. 150 с. Пер. со словацк.
45. Мейер К. Физико-химическая кристаллография. М. Металлургия 1972. 480 с. Пер. с нем.
46. Последние достижения в области жидкостной экстракции. под ред. Хансена К.М. М. Химия 1974 г. 448 с. Пер с англ.
47. თ. აგლაძე, ჯ. შენგელია თეორიული ელექტროქიმია. დამზმ. სახელმძღვანელო თბ. სტუ 1979 წ.
48. Агладзе Р. И. и др. Прикладная Электрохимия. М. Высшая школа. 1984.
49. Гидроэлектрометаллургия хрома Сб. тр. изд. АНГ ССР т. 5 Тб. 1954
50. Баймаков Ю. В., Журин А.Н. Электролиз в гидрометаллургии. Металлургия 1977.
51. Агладзе Р.И. Электрохимия марганца. Сб. тр. т. 1-9 Тб. изд АНГ ССР 1957-1988.
52. ე. ჩხიკაძე, ლ. კაპანაძე. პირობული ელექტრომეტალურგია. დამზმ. სახელმძღვანელო თბ. სტუ 1990
53. Маслинский И.Н. Чугаев Л.В., Борбат В.Ф., и др. Металлургия благородных металлов М. Металлургия 1987.
54. Гвелесиани Дж. Ф., Лежава Т.И. и др. Комплексная переработка медно-цинковой руды Маднеульского месторождения. Обогащение руд. №3 Тб. 2006 г.

შესავალი	
I ნაწილი. გამოტუტვის პროცესის საფუძვლები	3
თავი 1. ზოგიერთი ცნობები ელექტროლიტების ხსნარების თერმოდინამიკიდან	5
1.1. ხსნარის ცნების განსაზღვრა. კონცენტრაცია.	5
1.2. იდიალური ხსნარის თერმოდინამიკა	6
1.3. ქიმიური პოტენციალის გამოყენების ზოგიერთი მაგალითი	6
1.4. რეალური ხსნარები. აქტივობა.	7
1.5. ელექტროლიტების აქტივობის კოეფიციენტები	8
1.6. იონთა ჰიდრატაციის გავლენა აქტივობის კოეფიციენტზე	9
თავი 2. მარტივი გახსნის თერმოდინამიკა	9
2.1. წყალი როგორც გამხსნელი	10
2.2. იონთა ჰიდრატაციის ენერგია	11
2.2.1. ჰიდრატაციის ენერგიის გამოსათვლელი ემპირიული განტოლებები	11
2.2.2. ჰიდრატაციის ენერგიის განსაზღვრა ექსპერიმენტული მეთოდით	12
2.2.3. ჰიდრატაციის ენტროპია და ჯიბის ენერგია	14
2.3. მარილთა გახსნა	15
2.3.1. გახსნის პროცესების ჯიბის ენერგიის ანგარიში	15
2.3.2. მარილთა გახსნა და იონთა თვისებებს შორის კავშირი	16
თავი 3. ქიმიური რეაქციით მიმდინარე გამოტუტვის პროცესის თერმოდინამიკა	18
3.1. რეაგენტის ზარჯისა და წონასწორობის კონსტანტას შორის კავშირი	18
3.2. წონასწორული კონსტანტას ექსპერიმენტული განსაზღვრა	21
3.3. წონასწორობის კონსტანტის გამოთვლის მეთოდები	23
3.3.1. რეაქციის წონასწორობის კონსტანტის გათვლა მთელად ხსნადი პროდუქტების წარმოქმნისას	23
3.3.2. წონასწორობის მუდმივას გამოთვლა ელექტროქიმიური პოტენციალებით	23
3.4. ზოგიერთი კონკრეტული მაგალითი გამოტუტვის პროცესის თერმოდინამიკიდან	25
მე-3 თავის ამოცანები და კითხვები	27
თავი 4. გამოტუტვის კინეტიკის თეორიული საფუძვლები	29
4.1. გამოტუტვის ნაკადის საერთო განტოლება	29
4.2. აირადი რეაგენტის მონაწილეობით გამოწვეული გამოტუტვის პროცესის თავისებურებანი	33
4.3. გარედოფუზიის კანონზომიერებანი	35
4.3.1. მოლეკულური დიფუზიის კანონები	35

4.3.2. გარე მასგადაცემა	36
4.3.3. გამოტუტვის პროცესის გარედუფუზურ არეში მიმდინარეობის ნიშნები	38
4.4. შიგაღიფუზიის კანონზომიერებანი	38
4.4.1. გამოტუტვის პროცესის შიგაღიფუზურ არეში მიმდინარეობის ნიშნები	40
4.5. ღიფუზური კინეტიკა ორი და მეტი გახსნილი რეაგენტის მონაწილეობით	40
4.6. კინეტიკურ არეში მიმდინარე პროცესის კანონზომიერებანი	42
4.6.1. კიმიური კინეტიკის ძირითადი ცნებები	42
4.6.2. მყარი ნიფთიერების ზედაპირზე მიმდინარე რეაქციის კინეტიკის თავისებურებანი	44
4.6.3. კინეტიკურ არეში მიმდინარე პროცესის ნიშნები	46
4.7. გამოტუტვის კინეტიკის კვლევის მეთოდიკა	47
4.7.1. პროცესის სიჩქარის საწყისი განტოლებები	47
4.8. დისპერსული მყარი ნიფთიერების გამოტუტვის კინეტიკა	48
4.8.1. მარცვლების ზომების მნიშვნელობა	48
4.9. კრისტალური მესრის დეფექტების გაელენა მყარი-სითხის რეაქციის კინეტიკაზე	49
4.10. მყარი ნიფთიერების აქტივაციის მეთოდები	50
4.10.1. მყარი ტანის მექანიკური აქტივაცია	50
4.10.2. გამოტუტვა ულტრაბგერებით	52
4.10.3. თერმული გააქტივება	53
4.11. გამოტუტვის პროცესის ინტენსიფიკაციის გზები	53
4.12. გამოსატუტი აპარატის ანგარიშის საფუძელები	55
მე-4 თავის ამოცანები და კითხვები	59
თავი 5. ლითონების, ოქსიდების და სულფიდების გამოტუტვა	62
5.1. ლითონების გამოტუტვა	62
5.1.1. ოქროსა და ვერცხლის გახსნა ციანიდურ ხსნარებში დამჟანგ-ველად ჟანგბადის გამოყენებით	62
5.1.2. სპილენძის და ნიკელის გახსნა ამიაკურ ხსნარებში	65
5.2. ოქსიდების გამოტუტვა	66
5.2.1. ალუმინის ოქსიდური მადნების გამოტუტვა	66
5.2.2. სპილენძის ოქსიდური მადნების გამოტუტვა	68
5.3. სულფიდების გამოტუტვა	69
5.3.1. პირიტის ჟანგვითი გამოტუტვა	70
5.3.2. ზალკოზინის ჟანგვითი გამოტუტვა	71
5.4. ბაქტერიული გამოტუტვა	71
5.4.1. ბაქტერიების ტიპები	72
5.4.2. ბაქტერიის მოქმედების მექანიზმი გამოტუტვის დროს	73

5.4.3. ბაქტერიული გამოტუტვის ტექნოლოგია	74
II ნაწილი. ლითონებისა და მათი ნაერთების წყალხსნარებიდან გამოლექვის საფუძვლები	76
თავი 6. წყალხსნარებიდან ლითონების გამოლექვა ცემენტაციით	76
6.1. ცემენტაციის პროცესის თერმოდინამიკა	76
6.2. ცემენტაციის პროცესის მექანიზმი და კინეტიკა	78
6.2.1. ელექტროქიმიური კინეტიკა	81
6.2.2. დუფუზიური კინეტიკა	83
6.3. ცემენტაციის პროცესის სიჩქარე	84
6.4. ცემენტაციის თანაური პროცესები	86
6.5. ცემენტაციის მეთოდები და აპარატურა	88
მე-6 თავის ამოცანები და კითხვები	89
თავი 7. ლითონებისა და ოქსიდების გამოყოფა წყალხსნარებიდან მათი წყალბადისა და სხვა აღმდგენელი აირების გამოყენებით	90
7.1. წყალბადით აღდგენის თერმოდინამიკა	90
7.2. წყალბადით აღდგენის მექანიზმი და კინეტიკა	93
7.3. მცირედხსნადი დაბალვალენტური ოქსიდების გამოყოფა	96
7.4. აღდგენა სხვადასხვა აირებით	97
7.5. აღდგენა გოგირდოვანი აირით	98
მე-7 თავის კითხვები და ამოცანები	99
თავი 8. მცირედხსნადი ნაერთების გამოყოფა	100
8.1. ხსნადობის მუდმივას მცნება	100
8.2. მარილების ხსნადობაზე მომქმედი ფაქტორები	101
8.2.1. ხსნარის იონური ძალის გავლენა	101
8.2.2. ხსნარის pH-ის გავლენა	101
8.2.3. ანიონის ჰიდროლიზის გავლენა	102
8.2.4. კათიონის ჰიდროლიზის გავლენა	103
8.2.5. გარეშე კომპლექსწარმოქმედი ლიგანდების გავლენა	105
8.2.6. დაბლექავ ანიონთან კომპლექსწარმოქმნის გავლენა	106
8.3. ჰიდროქსიდებისა და ფუძე მარილების დალექვის პირობები	108
8.4. ლითონთა სულფიდების დალექვა	110
8.5. მინარეგების დალექვის კანონზომიერებანი	112
8.5.1. ერთდროული არაიზომორფული დალექვა	113
8.5.2. ერთდროული იზომორფული დალექვა	114
8.5.3. მინარეგების ერთდროული აღსივრცეული დალექვა	114

8.6. ნალექის დაბერება	116
მე-8 თავის ამოცანები და კითხვები	118
თავი 9. ხსნარებიდან მყარი ფაზის გამოკრისტალება	120
9.1. ფაზური წონასწორობა ხსნარებსა და კრისტალებს შორის	120
9.2. ხსნადობის დიაგრამები	120
9.2.1. სამკომპონენტო სისტემები: ორი მარილი საერთო იონით და წყალი ($AX-AY-H_2O$, სადაც A ანიონი ან კათიონია)	123
9.2.2. $AX-AY-H_2O$ სისტემაში ხსნადობის იზოთერმა კრისტალპიდრატის წარმოქმნის შემთხვევაში	125
9.3. სხვადასხვა ზომის კრისტალთა ხსნადობა	127
9.4. კრისტალიზაციის ცენტრების პომოგენური წარმოქმნის თერმოდინამიკა	131
9.4.1. დრო კრისტალიზაციის დაწყებამდე	133
9.4.2. ჩანასახის პეტუროგენული წარმოქმნა და კრისტალის ზრდა	136
9.5. მასური კრისტალიზაციის კინეტიკა	138
9.6. კრისტალიზაციის გამოყენება მარილების გასაწმენდად და მსგავსი თვისებების მქონე ელემენტების გასაყოფად	140
მე-9 თავის კითხვები და ამოცანები	141
III ნაწილი. ექსტრაქციული და იონგაცვლითი პროცესები	143
თავი 10. ექსტრაქციული პროცესების საფუძვლები	143
10.1. ზოგადი ცნებები და ტერმინოლოგია	143
10.2. ექსტრაგენტების კლასიფიკაცია	147
10.3. ექსტრაქცია ნეიტრალური ექსტრაგენტებით	148
10.3.1. ნეიტრალური ექსტრაგენტებით მიღებულ ნაერთთა ტიპები	149
10.3.2. მგავას ექსტრაქცია ნეიტრალური ექსტრაგენტებით	150
10.4. ანიონგაცვლითი ექსტრაქცია	152
10.5. კათიონგაცვლითი ექსტრაქცია	153
10.6. წონასწორობა ნეიტრალური ექსტრაგენტებით ექსტრაქციისას	156
10.7. ანიონგაცვლითი რეაქციების წონასწორობა	157
10.8. კათიონგაცვლითი ექსტრაქციის წონასწორობა	160
10.8.1. ექსტრაქცია პოლიმერიზაციის გარეშე	160
10.9. ორგანულ ფაზაში ნაერთთა პოლიმერიზაციის შემთხვევებით	162
10.10. სინერგეტული ეფექტი ორი ექსტრაგენტის გამოყენების დროს	163
10.11. ექსტრაქციის პროცესების განზორციელება	165
მე-10 თავის კითხვები და ამოცანები	173

თავი 11. იონგაცვლის პროცესების საფუძვლები	176
11.1. ზოგადი ცნებები	176
11.2. იონგაცვლითი ფისების შედგენილობა	176
11.3. იონგაცვლითი ფისების ძირითადი მახასიათებლები	178
11.3.1. გაფუება	178
11.3.2. ფისების გაცვლითი ტეფადობა (იონგაცვლის უნარი)	178
11.4. იონური გაცვლის წონასწორობა	179
11.4.1. წონასწორობის რაოდენობრივი მახასიათებლები	179
11.4.2. იონური გაცვლის იზოთერმები	180
11.5. იონური გაცვლა როგორც მემბრანული წონასწორობა	182
11.6. იონური გაცვლის სელექციურობა	184
11.6.1. კათიონების სელექციურობის რიგები	184
11.6.2. ანიონების სელექციურობის რიგი	185
11.7. იონური გაცვლის კინეტიკა	187
11.7.1. იონგაცვლის პროცესების სტადიები	187
11.7.2. გარედოფუზური (აფსკური) კინეტიკის კანონზომიერებანი	187
11.7.3. გელური კინეტიკის კანონზომიერებანი	188
11.8. იონური გაცვლა სვეტებში	190
11.9. იონური გაცვლა პულპიდან	193
მე-11 თავის ამოცანები და კითხვები	193
გამოყენებული ლიტერატურა	195
სარჩევი	197

იბეჭდება ავტორთა მიერ წარმოდგენილი სახით

გადაეცა წარმოებას 07.03.2006 წ. ხელმოწერილია დასაბეჭდად 07.02.2007 წ. ქაღალდის
ზომა 60X84 1/8. პირობითი ნაბეჭდი თაბახი 12,5. ტირაჟი 100 ეგზ. შეკვეთა №

გამომცემლობა „ტექნიკური უნივერსიტეტი“, თბილისი, კოსტავას 77

