

ZÍSKAVANIE KOVOV Z ROZTOKU

Roztoky získané po lúhovaní môžu byť:

- jednoduché (obsahujú len požadovaný kov)
- zložité (obsahujú viac chcených / získavaných kovov)

Roztoky môžu obsahovať kovy:

- sebe blízke, ktoré treba získavať jednotlivo
(Ni/Co, Zr/Hf, Ta/Nb, W/Mo, REE)
- roztoky obsahujú aj prvky, ktoré nie sú stredobodom záujmu, ale je nutné ich oddeliť od základného kovu.
- roztoku obsahujú nízky obsah kovu (0.01 - 1 g/L)

Používané metódy:

- vylučovanie ťažkorozpustných zlúčenín
- kryštalizácia solí
- redukcia kovov z roztoku plynmi
- cementácia
- elektrolýza
- iónová výmena
- kvapalinová extrakcia

Možnosti vylučovania z roztoku:

- v kovovom stave (Ni, Co, Cu, Zn, Sn, Cd, Ga, In, Te, Pb, Bi, Re, Au, Ag, Pt, Os, Ir a iné)
- ako chemické zlúčeniny (soli, hydroxidy) (Al, Mg, Ca, Na, Li, Be, W, Mo, Ta, Nb, V, Ti, Zr, U, Th, REE a iné) -
v dôsledku ich elektrochemických vlastností

Vylučovanie ťažkorozpustných zlúčenín

- vylučovanie hydroxidov (napr. Al(OH)_3 , Co(OH)_3 , Fe(OH)_3) alebo zásaditých solí ($x\text{MeSO}_4 \cdot y\text{Me(OH)}_2$) a pod.
- vylučovanie sulfidov (napr. CuS , CoS , In_2S_3 , MoS_3 , a pod.)
- vylučovanie solí anorganických kyselín (AgCl , CaWO_4 , CaMoO_4 , fluoridy REE, Th, U a pod.)

Základná kvantitatívna charakteristika rozpustnosti: súčin rozpustnosti

Vylučovanie ťažkorozpustnej zlúčeniny nastáva do dosiahnutia rovnováhy medzi vylúčenou soľou a jej iónmi v nasýtenom roztoku



Pri rovnováhe: chemický potenciál (s) = súme potenciálov iónov v roztoku

$$\bullet^{\circ} M_m A_n = m(\bullet^{\circ} M + RT \ln a_M) + n(\bullet^{\circ} A + RT \ln a_A)$$

kde $\bullet^{\circ} M_m A_n$, $\bullet^{\circ} M$, $\bullet^{\circ} A$ sú štandardné chemické potenciály (s) a iónov v roztoku

a_M , a_A aktivity iónov

$$a_M^m \cdot a_A^n = e^{\left(\frac{\bullet^{\circ} M_m A_n - m \bullet^{\circ} M - n \bullet^{\circ} A}{RT} \right)} \quad \text{pravá strana = konštanta, preto}$$

$$a_M^m \cdot a_A^n = L \quad \text{alebo} \quad [M]^m \cdot [A]^n \cdot \cancel{m_+} \cdot \cancel{m_-} = L$$

kde $[M]$, $[A]$ koncentrácia iónov
 $\cancel{m_+}$, $\cancel{m_-}$ aktivné koeficienty

Zriedené roztoky: (soľ je málo rozpustná)

$$\cancel{m_+} = \cancel{m_-} = 1 \quad \text{potom} \quad [M]^m \cdot [A]^n = L$$

Prípady: $[M]^m \cdot [A]^n < L$ - rozpúšťanie tuhej soli až do nasýtenia

$[M]^m \cdot [A]^n > L$ - vylučovanie soli až do rovnováhy

Ťažkorozpustné soli: súčin rozpustnosti - malé čísla, preto platí $pL = -\log L$

$$pL = -\log L = -m \log a_M - n \log a_A$$

Označme rozpustnosť M_m a A_n písmenom S , potom sa koncentrácie $[M]$ a $[A]$ rovnajú mS a nS . Platí:

$$L = [M]^m \cdot [A]^n = (mS)^m \cdot (nS)^n$$

$$S^{m+n} = \frac{L}{m^m \cdot n^n} \quad \text{alebo} \quad S = \sqrt[m+n]{\frac{L}{m^m \cdot n^n}}$$

Tento vzťah určuje rozpustnosť solí.

Činitele, ovplyvňujúce rozpustnosť ťažkorozpustných solí:

- **Vplyv rovnomeného iónu.** Vplyv zvyšku jedného z iónov na rozpustnosť soli vyplýva priamo z výrazu pre súčin rozpustnosti. Keď zvyšková koncentrácia iónu značne prevyšuje koncentráciu danú rozpustnosťou soli, potom je možné túto zanedbať.

Nech zvyšková koncentrácia iónu M^+ je C_M , pričom $C_M \gg mS$. Potom

$$L = (C_M + mS)^m \cdot (nS)^n \bullet C_M^m \cdot (nS)^n$$

$$S = \sqrt[n]{\frac{L}{C_M^m \cdot n^n}}$$

- **Vplyv koncentrácie vodíkových iónov.** Koncentrácia vodíkových iónov vplýva na rozpustnosť solí, ktoré sa tvoria zo slabých kyselín alebo zásad.

Príklad: slabá kyselina (karbonát, sulfát, a pod.) o zložení MA_n (A^- je anión základnej jednosýtnej kyseliny)



$$L = [M^{n+}] \cdot [A^-]^n$$

Kyselina je slabá, preto sa do úvahy berie jej disociačná konštanta



C_A = celková koncentrácia A^- v roztoku, potom:

$$C_A = [A^-] + [HA]$$

Podiel A^- v disociovanom stave je α , potom platí $A^- = \alpha \cdot C_A$ a ďalej

$$L = [M^{n+}] \cdot [A^-]^n = [M^{n+}] \cdot \alpha^n \cdot C_A^n$$

Vyjadrené pomocou K_a a $[H^+]$

$$\alpha = \frac{[A^-]}{[A^-] + [HA]}, \quad [A^-] = \frac{K_a [HA]}{[H^+]}$$

$$\alpha = \frac{K_a [HA]}{[H^+] \left(\frac{K_a [HA]}{[H^+]} + [HA] \right)} = \frac{K_a}{K_a + [H^+]}$$

dosadením za α :

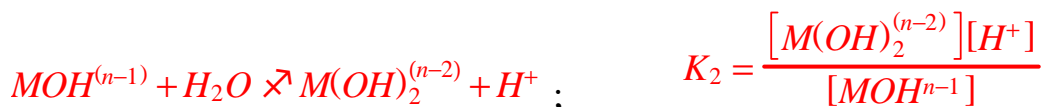
$$L = [M^{n+}] \left(\frac{K_a}{K_a + [H^+]} \right)^n \cdot C_{A-}^n$$

Použitie rovnice: Výpočet rozpustnosti soli slabšej jednosytnej kyseliny pri danej koncentrácii vodíkových iónov

Pamätaj ! $-\log[H^+] = pH$

- **Vplyv hydrolyzy katiónu.** Katióny mnohých kovov značne hydrolyzujú vo vodnom roztoku. Toto vplýva na rozpustnosť vylúčených zlúčenín.

Jednoduchý prípad hydrolyzy katiónu:



Celková koncentrácia prvku M je C_M :

$$C_M = [M^{n+}] + [MOH^{(n-1)}] + [M(OH)_2^{(n-2)}]$$

Súčin rozpustnosti pre zlúčeninu MA_n : $L = [A^-]^n \cdot C_M \cdot \alpha$

kde α je podiel M v iónovom stave M^{n+}

$$\alpha = \frac{[M^{n+}]}{[M^{n+}] + [MOH^{(n-1)}] + [M(OH)_2^{(n-2)}]}$$

Pomocou $[H^+]$ a príslušných disociačných konštánt

$$\alpha = \frac{[H^+]^n}{[H^+]^n + K_1[H^+]^{n-1} + K_1 \cdot K_2[H^+]^{n-2} + \dots + K_n}$$

kde K_1, K_2, K_n sú konštanty postupnej hydrolyzy

Realita je často zložitejšia ! :

Napr.: Pri hydrolyze Fe^{3+} sa okrem $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ a $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ tvorí polymérny ión $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$.

Pri hydrolyze Al^{3+} je v roztoku $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ a polymérne anióny $\text{Al}_2(\text{OH})_4^{4+}$, $\text{Al}_3(\text{OH})_6^{3+}$ a vyššie komplexy, napr. $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}^{7+}$.

- **vplyv tvorby komplexov.** Keď je komplex veľmi stály, je možný prípad, že ión sa nevytlúči do tuhej fázy a to závisí od vzájomného vzťahu hodnôt súčinu rozpustnosti a konštant tvorby komplexu \square .

Pri pôsobení komplexotvorného aniónu X za tvorby komplexov MX a MX_2 sú v systéme rovnováhy:



$$L = [M][A]$$



$$\delta_1 = \frac{[MX]}{[M][X]}$$



$$\delta_2 = \frac{[MX_2]}{[MX][X]} = \frac{[MX_2]}{\delta_1 [M][X]^2}$$

Podiel \square iónov M neviazané do komplexu:

$$C_M = [M] + [MX] + [MX_2] = [M] + \delta_1 [M][X] + \delta_1 \delta_2 [M][X]^2$$

alebo

$$C_M = [M](1 + \delta_1 [X] + \delta_1 \delta_2 [X]^2); \quad \alpha = \frac{[M]}{C_M} = \frac{1}{1 + \delta_1 [X] + \delta_1 \delta_2 [X]^2}$$

odtiaľ: $L = [M][A] = \square C_M [A]$

Keď nie je prítomný spoločný ión, rozpustnosť soli je daná: $S = C_M = [A]$

Vylučovanie kryštalizáciou

Kryštalizácia zlúčeniny z roztoku môže nastať až vtedy, keď jej koncentrácia v je vyššia, ako rozpustnosť pri danej teplote, čiže roztok je presýtený.

Dva typy kryštalizácie: - izotermická kryštalizácia
- izohydrická kryštalizácia

Izotermická kryštalizácia: pri stálej teplote, presýtenie roztoku sa dosiahne odparením, alebo iným postupom odstránenia roztoku

Izohydrická kryštalizácia: ochladzovaním roztoku, množstvo roztoku sa nemení a presýtenie roztoku nastáva na účet zníženia rozpustnosti soli znížením teploty

Termodynamiku kryštalizácie z vodného roztoku, t.j. rovnováhu kryštál - roztok, vyjadruje *diagram rozpustnosti*. (zvláštny prípad diagramu tavitel'nosti, keď je jedna zložka voda)

Tlak vykazuje malý vplyv - neberie sa do úvahy. Fázové pravidlo má tvar:

$$S = K + 1 - F \quad \text{kde} \quad \begin{array}{l} K - \text{počet zložiek} \\ S - \text{počet stupňov voľnosti} \\ F - \text{počet fáz} \end{array}$$

Kryštalizácia z roztoku, obsahujúceho jednu soľ: dvojzložkový systém, nezávisle od počtu vytvorených kryštalických zlúčenín.

Príklad: systém sulfát Cu - voda: existuje päť látok - H_2O , CuSO_4 , $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Počet zložiek $S = 2$, pretože sa všetky kryštalické zlúčeniny vytvorili reakciou



Trojzložkový systém: napr. kryštalizácia z vodného roztoku dvoch solí so spoločným iónom - H_2O , KCl , NaCl alebo H_2O , $\text{K}_2(\text{ZrF}_6)$, $\text{K}_2(\text{HfF}_6)$

Štvorzložkový systém: kryštalizácia z vodného roztoku dvoch solí s rozličným katiónom aj aniónom

Dvojzložkový systém sol' - voda: $S = 2 + 1 - F$

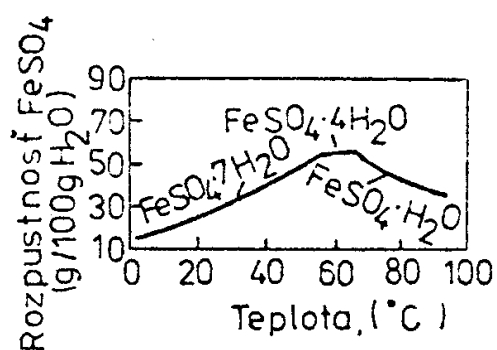
Zobrazovanie dvojzložkových systémov: - dva spôsoby zobrazovania

- polyterma rozpustnosti

- diagram rozpustnosti zloženie - teplota

Polyterma rozpustnosti: nezávisle premenná: teplota,

závisle premenná: rozpust-



Polyterma rozpustnosti FeSO_4 vo vode

tnosť

Pre systémy sol' - voda je charakteristický:

eutektický typ diagramu, alebo tvorba chemickej zlúčeniny

Keď dochádza k chemickej reakcii soli s vodou za tvorby kryštalických hydrátov, polyterma rozpustnosti má zlom.

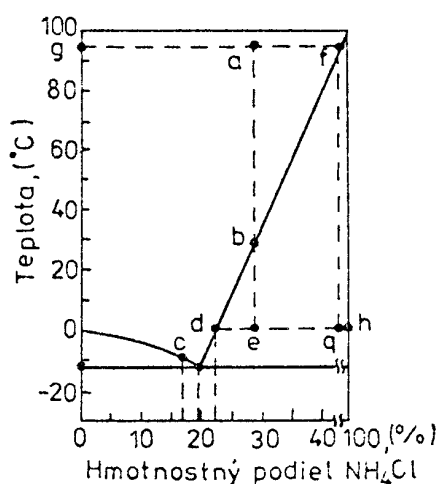
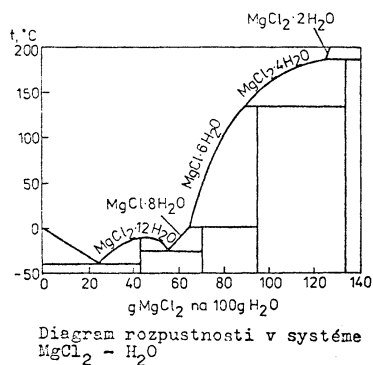


Diagram rozpustnosti zloženie-teplota v systéme $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$

ny



Trojzložkový systém: dve soli so spoločným iónom + voda
 $S = 4 - F$

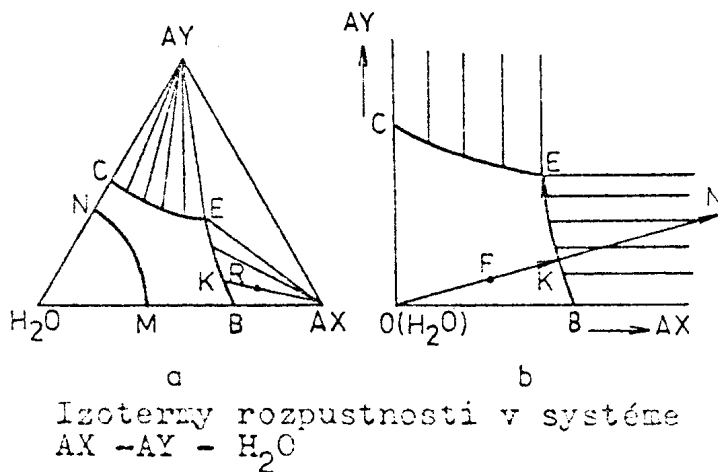
Príklad použitia diagramu rozpustnosti: Výroba MgCl_2

Potrojný systém sa zobrazuje : izotermický rez

polytermický rez

Na izotermických rezoch sa zobrazuje dvojako:

- trojuholníkový diagram (Gibbs - Rosenboom). Vo vrcholoch trojuholníka sú čisté zložky a na stranách zloženia podvojných systémov.
- pravouhlý diagram zloženia, na ktorom v pravouhlom systéme koordinát je v počiatku voda a na dvoch osách sa ukladajú koncentrácie solí.



Mechanizmus a kinetika vylúčenia a kryštalizácie zlúčenín z roztoku

Tri základné štádiá tvorby kryštalickej látky

- vytvorenie presýteného roztoku

- tvorba zárodkov kryštálov
- rast kryštálov a kryštalizácia

Vytvorenie presýteného roztoku

absolútne presýtenie: $\sigma = C - C_n$ kde C - koncentrácia látky v danom okamihu
 C_n - rozpustnosť pri danej teplote,
 σ - jednotky koncentrácie

pomerná presýtenie: $\sigma_r = \frac{\sigma}{C_n} = \frac{C - C_n}{C_n}$

stupeň presýtenia: $\mu = \frac{C}{C_n} = \sigma_r + 1$

absolútne presýtenie: $\tau = t_n - t$ kde t_n - teplota, pri ktorej je roztok danej koncentrácie nasýtený,
 t = skutočná teplota roztoku

pomerné podchladenie: $\tau_r = \frac{t_n - t}{t_n} = \frac{\tau}{t_n}; \tau_r < 1$

stupeň podchladenia: $\mu_r = \frac{t_n}{t}; \frac{1}{\mu_r} = 1 - \tau_r$

Posledné tri charakteristiky sa využívajú pri izohydrickej kryštalizácii.

Presýtené roztoky možno získať pomalým ochladením blízkym k nasýteniu roztoku.

Použitie: pre látky, ktorých rozpustnosť so zvýšenou teplotou rastie

Získanie presýtených roztokov:

- rozpúšťadlo sa vyparuje pri atmosferickom tlaku
- rozpúšťadlo vyparuje pri zníženom tlaku

- využíva sa chemická reakcia, vedúca k tvorbe novej zlúčeniny, ktorej šia, ako jej rozpustnosť v danom roztoku.

Medzná koncentrácia presýteného roztoku nie je fyzikálnochemická konštanta, závisí od vlastností rozpúšťanej látky a rozpúšťadla a od vonkajších faktorov.

koncentrácia je vyš-

- vysolovanie

Medzné presýtenie: stálosť presýteného roztoku. Keď sa dosiahne, začína sa spontánna kryštalizácia.

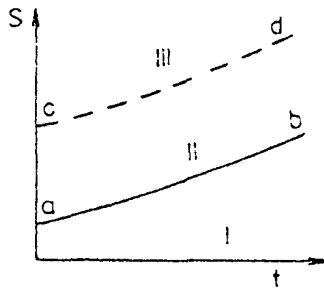
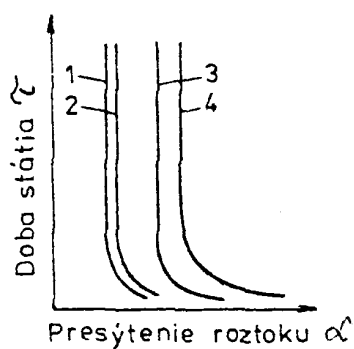


Diagram stavu roztokov

Obr. znázorňuje závislosť času očakávania začiatku spontánnej kryštalizácie od presýtenia roztoku. U silno presýtených roztokov je τ veľmi malé, so zmenšením presýtenia τ vzrastá až do



Závislosť doby očakávania začiatku spontánnej kryštalizácie

Vlastnosti, ktoré určujú stálosť presýtených roztokov:

1. Súčin mocnôt iónov, ktoré tvoria soľ. Čím vyšší je súčin mocnôt, tým je stálejší presýtený roztok.
2. Rozpustnosť a teplotný koeficient rozpustnosti. So znížením rozpustnosti a so zvýšením teplotného koeficienta rozpustnosti solí vzrastá stálosť presýtených roztokov.
3. Hydratácia iónov a sklon k tvorbe kryštalických zlúčenín. Soli tvoriace v roztoku silne hydratované ióny kryštalizujú v podobe kryštalických zlúčenín a tak tvoria stále presýtené roztoky.
4. Prítomnosť polymorfných zmien u kryštalizujúcej zlúčeniny svedčí o pravdepodobnosti tvorby stálych presýtených roztokov.
5. Typ kryštalickej mriežky. Stále presýtené roztoky dávajú poväčšine zlúčeniny s nízkou symetriou (monoklinická, triklinická) a ľahko kryštalizujúce pri malom presýtení dávajú soli s jednoduchou (napr. kubickou) mriežkou.

Pred očividnou kryštalizáciou solí z presýteného roztoku sa musia v ňom vytvoriť zárodky novej fázy, ktoré sú schopné samostatne ďalej rásť.

Zárodky sa tvoria samovoľne - homogénna tvorba zárodkov, homogénna kryštalizácia

Zvonku privedené zárodky - heterogénna kryštalizácia

Rast kryštálov - súčet difúzie rozpustených iónov / molekúl a ich zavedenie do štruktúry kryštálu.

Termodynamická teória rastu kryštálov: Kryštál, ktorý je v rovnováhe s roztokom má mať tvar zhodný s jeho symetriou a odpovedajúci minimu povrchovej energie

$$\sigma_i = \text{minimum pri } V = \text{konst}$$

kde σ_i - povrchové napätie i -tej plochy povrchu

S_i - povrch i -tej plochy

V - objem kryštálu

$$\frac{\sigma_i}{h_i} = \text{konst}$$

kde h_i - vzdialenosť i -tej plochy

Pri splnení týchto podmienok si kryštál zachová svoje geometrické tvary pri svojom raste.

Splnenie podmienok - len pri nekonečne pomalom raste v roztoku, ktorý je blízky presýtenému.

Realita - v dôsledku tendencií k urýchleniu rastu vznikajú dendrity. Jedna plocha rastie rýchlejšie, iná pomalšie - je to následok napr. objavenia sa nových zárodkov novej fázy.

Lineárna rýchlosť rastu kryštálov: $j\dot{l} = \frac{dl}{d\tau} = k \cdot e^{\frac{-G_{\max}}{RT}}$

kde l - rozmer zárodku, τ - doba rastu, k - koeficient úmernosti,

G_{\max} - energia tvorby dvojrozmerného zárodku

Prax - rast kryštálov nastáva veľmi rýchlo aj pri malom presýtení - následok dislokačného rastu kryštálov vplyvom nedokonalosti štruktúry reálnych kryštálov. Skrutková dislokácia vznikne, keď pri raste kryštálu vzniká rez ABEF pod ktorým je kryštalický materiál, uložený napravo od rezu

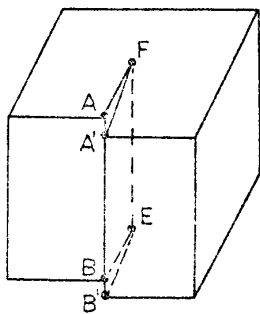


Schéma vzniku skrutkovej dislokácie

Pri hromadnej kryštalizácii dochádza súčasne k tvorbe zárodkov a rastu kryštálov. Rýchlosť kryštalizácie je daná vzťahom

$$-\frac{dC}{d\tau} = \frac{s}{V} K \Phi$$

kde C - koncentrácia kryštalizujúcej látky v roztoku;

posunutý na jednu medziatómovú vzdialenosť.

Na povrchu kryštálu sa pri tom vytvorí stupienok

AA'F, ktorého začiatok je u výstupu čiar EF na

povrch a koniec na ploche kryštálu. Vznik také-

hoto stupienka zaisťuje rast kryštálu bez zárod-

kov v dôsledku toho, že plocha nepretržite rastie

po špirále. Pri tom sa musí stupienok zvinovať do

špirály, aby sa po celej dĺžke udržiavala stála li-

neárna rýchlosť rastu kryštálov. Špirály sú vidi-

teľné pod mikroskopom.

s - povrch kryštálov, $s = f(\Phi)$

V - objem roztoku

Φ - absolútne presýtenie, $\Phi = f(\tau)$

K,n - konštanty

Vplyvy na kryštalizáciu: primiešaniny, ktoré sa adsorbujú na povrchu kryštálov.
Ich odstránenie: opakovaná kryštalizácia

Vylučovanie z roztokov redukciou vodíkom a inými plynmi

Praktická aplikácia: pri lúhovaní pod tlakom na selektívne vylučovanie Ni a Co a vylúčenie Cu.

Reakcia redukcie kationu kovu: $Me^{z+} + \frac{z}{2}H_2 \rightleftharpoons Me^o + zH^+$

môže prebiehať v prípade, keď je potenciál vodíka menší, ako elektródový potenciál kovu $E_{H_2} < E_{Me}$. Pri rovnováhe $E_{H_2} = E_{Me}$ je redukcia preušená.

Pre reakciu $\frac{1}{2}H_2 \rightleftharpoons H^+ + e^-$; $K = \frac{a_{H^+}}{p_{H_2}^{\frac{1}{2}}}$ je rovnovážny potenciál

$$E_{H_2} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{p_{H_2}^{\frac{1}{2}}} \quad (E_{H_2}^o = 0)$$

alebo

$$E_{H_2} = -\frac{RT}{F} (pH + \frac{1}{2} \ln p_{H_2})$$

Zmeniť potenciál vodíka záporným smerom možno zvýšením pH alebo zvýšením parciálneho tlaku vodíka. pH je efektívnejšie: zmena pH o 1 je ekvivalentné zmene tlaku vodíka 100 x.

Pre kovovú elektródu platí:

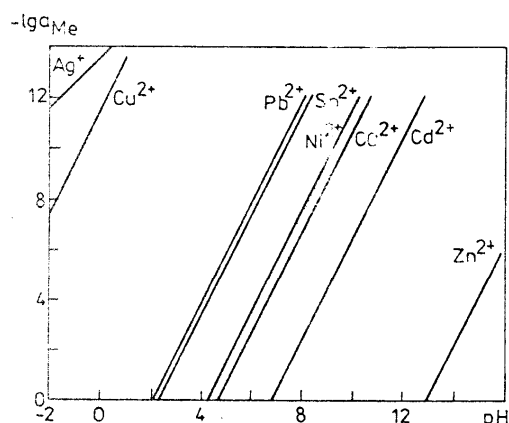
$$E_{Me^{z+}} = E_{Me^{z+}}^o + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{z+}}$$

Za rovnováhy platí:

$$E_{Me^{z+}} = E_{Me^{z+}}^o + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{z+}} = -\frac{RT}{F} (pH + \frac{1}{2} \ln p_{H_2})$$

odkiaľ vyplýva

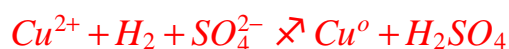
$$\ln a_{Me^{z+}} = -z \cdot pH - \frac{z}{2} \ln p_{H_2} - \frac{E_{Me^{z+}}^0 \cdot zF}{RT}$$



Závislosť rovnovážnej aktivity kovu od pH reakcie redukcie iónov vo vodnom roztoku vodíkom

V silnokyslých roztokoch možno dokonale vylúčiť len elektropozitívne kovy, ako: Cu, Ag, Au (t.j. ušľachtilé). Pri redukcii sa tvorí kyselina

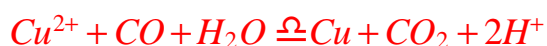
Zo vzťahu možno určiť minimálnu koncentráciu kovu na konci redukcie v závislosti od pH pri danom tlaku vodíka.



Pre dokonalé vylúčenie kovov s hodnotami potenciálov len o niečo kladnejšími ako vodík treba udržiavať pH tak, že sa neutralizuje regenerovaná kyselina zásadou.

Redukcia inými plynmi:

Redukcia CO: Vylučovanie Cu z roztoku kyseliny sírovej:



Redukčná schopnosť CO závisí od zmeny ΔG^0 reakcie:



Rovnováha a rýchlosť reakcie závisí od pH roztoku. Experimentálne stanovená rýchlostná rovnica redukcie iónov medi:

$$-\frac{d[Cu^{2+}]}{dt} = 2.56 \cdot 10^{13} [Cu^{2+}]^2 p_{CO} \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

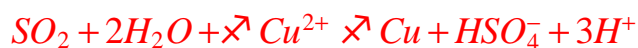
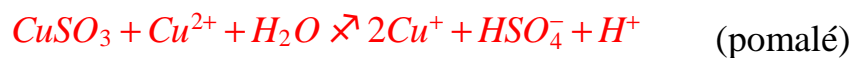
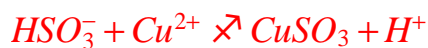
Mechanizmus reakcie: medzištádium tvorby karbonylových komplexných iónov, ktoré sa následne rozpadajú:



Rýchlosť redukcie vodíkom je vyššia; CO je jedovatý.

Redukcia SO₂: napr. Cu²⁺ závisí od vzájomného vzťahu potenciálov Cu²⁺/Cu a potenciálov SO₂/SO₄²⁻ a SO₂/HSO₄⁻.

Redukcia prebieha cez štádiá:



Najpomalší - rýchlosť určujúci krok je predposledný.

Proces nezávisí od miešania. Tvorba zárodkov ide rýchlo.

E_A = 66.15 kJ/mol - z toho vyplýva, že proces prebieha v kinetickej oblasti.

Vylučovanie kovov cementáciou

Cementácie NIE JE posýpanie povrchu materiálu cementom !!!!

ale

Cementácia je proces vytesnenia kovov z roztoku založený na elektrochemickej reakcii medzi kovom - cementátorom a iónom vylučovaného kovu.



Prípady použitia cementácie:

- pre čistenie roztoku obsahujúceho základný kov (napr. $ZnSO_4$) od primiešanií (Cu, Cd), cementácia Zn;
- na vylúčenie základného kovu z roztoku, napr. získavanie Cu cementáciou na Fe, zlata na Zn, a pod.

Cementácia -elektrochemický proces (niekedy sa nazýva vnútorná elektrolyza).

Termodynamicky - podľa elektródových potenciálov $E_{Me_2} < E_{Me_1}$. Proces prebieha až do ustálenia rovnováhy $E_{Me_1} = E_{Me_2}$

$$E_{Me_1}^o + \frac{RT}{z_1 F} \ln a_{Me_1}^{z_1} = E_{Me_2}^o + \frac{RT}{z_2 F} \ln a_{Me_2}^{z_2}$$

$$\frac{RT}{F} \ln a_{Me_1}^{\frac{1}{z_1}} - \frac{RT}{F} \ln a_{Me_2}^{\frac{1}{z_2}} = E_{Me_2}^o - E_{Me_1}^o$$

$$\ln \frac{a_{Me_1}^{\frac{1}{z_1}}}{a_{Me_2}^{\frac{1}{z_2}}} = \frac{(E_{Me_2}^o - E_{Me_1}^o)F}{RT}$$

kde $E_{Me_1}^o$ a $E_{Me_2}^o$ - štandardné potenciály Me_1 a Me_2

$a_{Me_1}^{z_1}$ a $a_{Me_2}^{z_2}$ - aktivita iónov kovov v roztoku

Tabuľka uvádza vypočítané rozvlnážené vzťahy aktivít iónov pre rôzne páry kovov. Z tabuľky vyplýva, že z roztoku možno prakticky úplne vylúčiť meď na Zn a Fe a nikel na Zn.

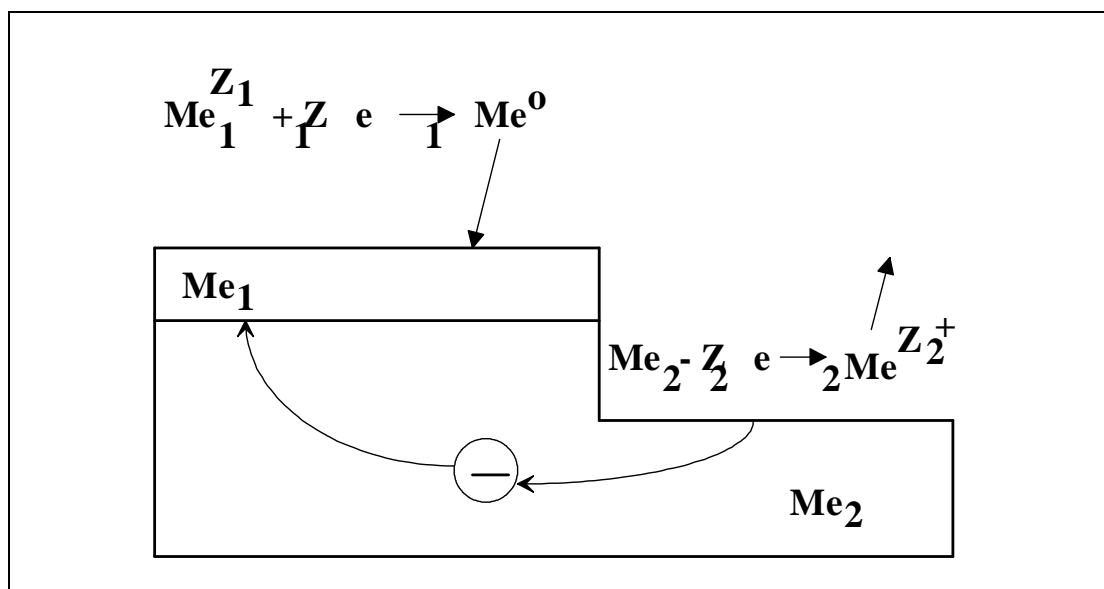
Elektródové potenciály kovov a rovnováha vzťahu a_{Me_1}/a_{Me_2} pre páry dvojmocných kovov

Kov		E^o [V]		a_{Me_1}/a_{Me_2}
Me_2	Me_1	Me_2	Me_1	
Zn	Cu	- 0.763	+ 0.34	$1 \cdot 10^{-23}$
Fe	Cu	- 0.44	+ 0.34	$1.3 \cdot 10^{-27}$
Ni	Cu	- 0.23	+ 0.34	$2.0 \cdot 10^{-20}$
Zn	Ni	- 0.763	- 0.23	$5.0 \cdot 10^{-17}$

Cu	Hg	+ 0.34	+ 0.798	$1.6 \cdot 10^{-10}$
Zn	Cd	- 0.763	- 0.402	$3.2 \cdot 10^{-13}$
Zn	Fe	- 0.763	- 0.44	$8.0 \cdot 10^{-12}$
Co	Ni	- 0.27	- 0.23	$4.0 \cdot 10^{-12}$

Pri ponorení cementátora do roztoku s obsahom vylučovaných kovov dochádza k elektrochemickej reakcii. Tvorí sa plôšky povrchu pokryté vytesňovaným kovom - katódové plôšky. Súčasne vznikajú anódové plôšky, kde dochádza k ionizácii atómov vytesňujúceho kovu.

Atómy na povrchu kovu sú energeticky nerovnocenné. Rozdiely v hodnotách energie sú spojené s prítomnosťou vedľajších atómov v tuhom roztoku, defektami štruktúry a podobne. Katódové plôšky vznikajú prevažne tam na povrchu, kde je vyšší elektródový potenciál. Katódové a anódové plôšky sú spojené, elektróny prechádzajú z anódových plôch na katódové, kde nastáva vybitie iónov vylučovaného kovu



Vonkajším okruhom článku je elektrolyt a jeho ohmický odpor závisí od koncentrácie iónov v roztoku.

Štádiá cementácie:

- prívod iónov na katódový povrch a odvod iónov z anodického povrchu difúziou a dvojistou Nernstovou vrstvou
- elektrochemická reakcia, t.j. výboj iónov na katodických plôškach, ionizácia na anodických plôškach.

Kontrolujúce štádium cementácie závisí od hodnoty a charakteru elektródovej polarizácie. Polarizácia je zmena potenciálu elektródy z rovnovážnej hodnoty, ktorá nastáva pri prechode prúdu galvanickým článkom. Odvod elektrónov od anódy a ich prívod ku katóde sa deje veľmi rýchlo, rýchlejšie ako elektródové a difúzne procesy.

Typy polarizácie:

koncentračná - vyvolaná malou rýchlosťou prívodu iónov v porovnaní s rýchlosťou ich výboja - vzniká obrátené koncentračné EMN.

chemická - zapríčinená malou rýchlosťou vybíjania iónov v porovnaní s rýchlosťou ich prívodu k povrchu elektródy.

Polarizačné krivky - posúdenie kinetiky cementácie. Vyjadrujú závislosť medzi zmenou potenciálu elektródy a hodnotou prúdu pretekajúceho elektródou.

Prúdová hustota - sa určí množstvom iónov vybíjajúcich sa na katóde alebo ionizujúcich sa na anóde za jednotku času na jednotke povrchu elektródy a je mierou rýchlosti procesu.

Reakcie na katódových a anódových plochách:

Katóda: $Me_1^{z_1} + z_1e \rightleftharpoons Me_1^o$

$Me_1^o \rightleftharpoons Me_1^{z_1} + z_1e$

Anóda:

$Me_2^o \rightleftharpoons Me_2^{z_2} + z_2e$

$Me_2^{z_2} + z_2e \rightleftharpoons Me_2^o$

Rýchlosť katódovej a anódovej reakcie:

$$i_k = K_1 C \cdot e^{-\frac{W_k}{RT}} \quad i_a = K_2 \cdot e^{-\frac{W_a}{RT}}$$

K_1, K_2 - rýchlostné konštanty
 C - koncentrácia katiónu v

hustej časti dvojnej vrstvy

W_a, W_k - aktivačné energie

Rýchlosť cementácie a limitujúce štádium sa môže meniť počas procesu, pretože sa mení koncentrácia vylučovaného kovu v roztoku a povrch katódy a anódy. Nie je možné proces popísať jednou rovnicou.

Obecne môže cementácia prebiehať kinetickej, difúznej alebo zmiešanej oblasti. Merná rýchlosť sa riadi obecnou rovnicou heterogénneho procesu:

$$j = \frac{C_o}{\frac{\Omega}{D} + \frac{1}{k}}$$

C_o - koncentrácia iónov Me_1 v objeme roztoku

K - rýchlostná konštanta elektrochemickej reakcie

Prípady: $\frac{1}{K} \gg \frac{\Omega}{D}$ - kinetická oblasť

$\frac{1}{K} \ll \frac{\Omega}{D}$ - difúzna oblasť

Cementácia na amalgámoch

Amalgámy sú roztoky kovov v ortuti.

Rozpustnosť niektorých kovov v ortuti pri 25 °C

Kov	at. %	Kov	at. %
In	70,3	Bi	1,6
Pb	43,7	Ca	1,48
Cd	10,06	Au	0,13
Ga	3,6	Ag	0,08
Zn	6,4	Al	0,01
Na	3,3	Cu	0
Pb	1,93	Co	$3.4 \cdot 10^{-4}$
Sn	1,21	Fe	$1.8 \cdot 10^{-4}$
K	2,3	Ni	$7.6 \cdot 10^{-4}$

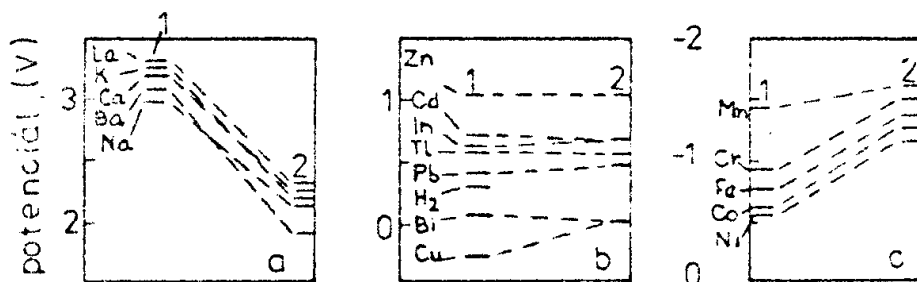
Použitie amalgamácie v hydrometalurgii:

- vylučovanie kovov elektrolýzou na ortuťovej katóde
- cementácia z roztokov na amalgámoch

Najviac používané amalgámy: amalgám Zn , Na

Použitie amalgámu:

- na Hg a amalgámoch je vysoké prepätie vylučovania vodíka. Preto je na amalgámoch možná cementácia kovov, ktorým by v neprítomnosti Hg prekážalo vylučovanie vodíka.
- vylučovacie potenciály radu kovov na ortuti sú posunuté na elektronegatívnu stranu v porovnaní s ich vylučovacími potenciálmi na katóde z toho istého kovu. To umožňuje selektívnu cementáciu niektorých kovov v prítomnosti iných, ktoré majú kladné elektródové potenciály.



Normálne potenciály a polvlnové potenciály niektorých kovov

- miešanie amalgámu umožňuje sústavne obnovovať jeho povrch, zatiaľčo pri cementácii na tuhom kove sa povrch cementujúceho kovu znižuje s postupom vylučovania cementovaného kovu

Elektródový potenciál systému



$$E = E_1^o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Me^z}}{a_{Me(Hg)}}$$

$a_{Me(Hg)}$ - aktivita kovu v amalgáme

E_1^o - potenciál amalgámovej elektródy

(pri a_{Me^z} v roztoku a $a_{Me(Hg)}$ rovných

1)

Ortuť môže s kovom reagovať za tvorby intermetallickej fázy, rozpustnej v ortuti:



Elektródový potenciál takehoto systému :

$$E = E_o^o + \frac{RT}{xzF} \ln \frac{a_{Me^z}^x}{a_{Me_xHg_y(Hg)}} \quad \text{pričom} \quad E_o^o = E_1^o + E^G$$

kde

E' - odchýlka potenciálu amalgámu od štandardného E_1^o vzhľadom

na vznik chemickej zlúčeniny $E^G = -\frac{\Delta G}{nF}$

□ G - zmena Gibbsovej energie pri tvorbe intermetallickej zlúčeniny v amalgáme.

Zriedený amalgám vzhľadom na zriedený vodný roztok soli kovu môže mať ten istý potenciál ako koncentrovaný vzhľadom na odpovedajúcu koncentrovaný vodný roztok. Preto sa potenciály amalgámov zvyčajne stanovujú pre systémy, v ktorých je koncentrácia kovu v ortuti a vode rovnaká. Volajú sa **polvlnové potenciály** - stanovia sa dobre polarograficky.

Tri skupiny kovov:

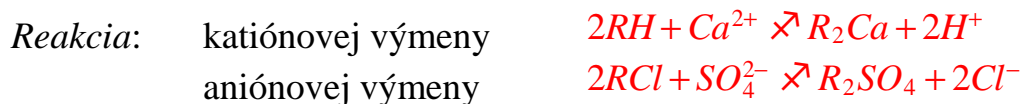
- alkalické kovy - vysoká afinita ku ortuti. Polvlnové potenciály majú posunuté smerom ku kladným hodnotám (vzhľadom na normálne potenciály)
- kovy, rozpúšťajúce sa v ortuti, ale netvoriace s ňou zlúčeniny alebo tvoriace slabé zlúčeniny (Zn, Cd, In, Bi). Polvlnové potenciály sa málo odlišujú od potenciálov amalgámov daného kovu.
- kovy, ktoré nereagujú s ortuťou a sú v nej málo rozpustné (Cu, Ni, Co, Fe, Cr, Mn). Polvlnové potenciály týchto kovov sú posunuté elektronegatívnym smerom vzhľadom na ich normálne potenciály.

Vysoká hustota ortuti umožňuje koncentrovať mnoho kovov v malom objeme ortuti. Kovy sa z amalgámov získavajú - kyselinami / zásadami
- anodickým rozpúšťaním

Iónová výmena

Iónová výmena je založená na schopnosti niektorých tuhých látok (ionexy, meniče iónov, iónomeniče) pri ich styku s roztokmi pohlcovať ióny z roztoku a vymieňať ich za ióny toho istého znamienka, ktoré boli súčasťou zloženia ionexu. Ionexy sú trojrozmerné polyméry, ktoré sú nositeľmi iónogénnych skupín.

Existujú: Katexy, anexy, amotérne amfolity - podľa znamienka vymieňaných iónov



kde R - obecný nosič s iónmi

Iónová výmena - do istej miery podobná adsorpcii - ale rozdiel je v presnej stechiometrii.

Použitie: - čistenie vody
- hydrometalurgia - selektívne oddelenie kovu z veľmi zriedených roztokov

Syntetické iónomeniče: majú štruktúru podobnú ako plastické hmoty a zavedením iónogénnych skupín nadobudnú elektrochemickú aktivitu. Kostra je zlože-

ná z vysokopolymérovej priestorovej mriežky uhl'ovodíkov, v ktorej sú uchytené fixované ióny.

Katexy: $-SO_3$, $-COO^-$, PO_3^{2-} , AsO_3^{2-} a podobne

Anexy: $-NH_3^+$, $=NH_2^+$, $\approx NH^+$, $\equiv N^+$

Tieto sú spojené s protiónom a tvoria s ním iónogénnu skupinu, ktorá sa volá aktívna, alebo funkčná skupina, napr.: SO_3H , $-SO_3Na$, $-COOH$, $-NH_3Cl$,

$\equiv NOH$

Schopnosť vymieňať ióny závisí od stupňa disociácie aktívnych skupín. Podľa toho sa rozlišujú - silnokyslé katexy, slabokyslé katexy
- slabozásadité znexy, silnozásadité anexy.

Iónomeniče - tuhé granuly o rozmere 0.5 - 4 mm. Pred použitím sa ponoria do vody - **napučia**. Dochádza k zväčšovaniu objemu, priestorová sieť sa rozťahuje. Zväčšenie objemu - **koefficient napučania**.

Kapacita: maximálne množstvo iónov, ktoré môže byť pohltené.

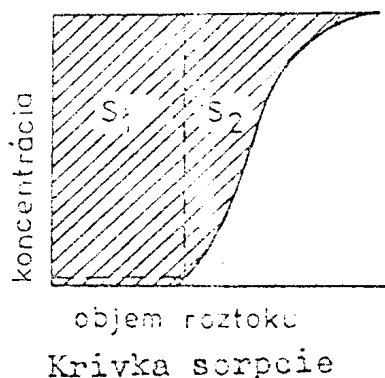
Termodynamika a kinetika iónovej výmeny

Termodynamika iónovej výmeny

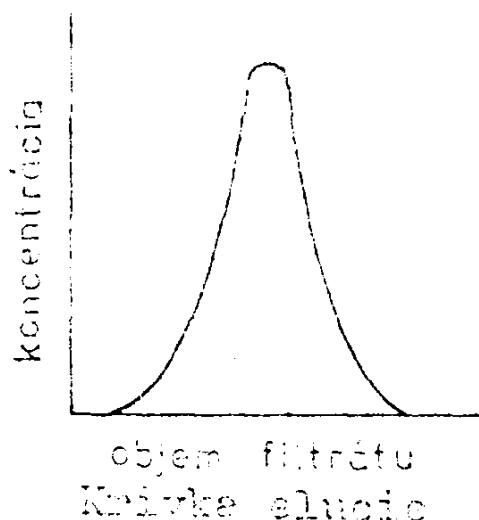
Statická (rovnovážna) **výmenná schopnosť** meniča je kapacita meniča pri dosiahnutí rovnováhy v statických podmienkach s roztokom určitého objemu a zložení pri určitom pH roztoku.

Dynamická (pracovná) **výmenná schopnosť** meniča je množstvo iónov, ktoré sú meničom pohltené pri filtrácii roztoku vrstvou meniča až do okamihu, kedy začne prechádzať sorbovaný ión.

Pracovná kapacita sa určuje východiskovou krivkou a tiež nie je stálou veličinou -



Sorbovaný ión v meniči sa desorbuje po ukončení sorpcie pomocou **elúcie**. Eluovanie v dynamických podmienkach (v kolóne) je charakterizované východiskovou krivkou elúcie



závisí od rýchlosti prechodu roztoku, pH roztoku, veľkosti zrn meniča a zloženia roztoku. Plocha ohraničená S_1 a S_2 a osami odpovedá úplnej dynamickej výmennej schopnosti meniča, plocha S_1 odpovedá pracovnej kapacity do prechodu iónu.

Ionex v styku s elektrolytom - nastáva iónová výmena až do dosiahnutia rovnováhy. Reakcia iónovej výmeny je vratná a prebieha podobne ako zvyčajná chemická reakcia:



Výsledkom elúcie sorbovaných iónov sa získa eluát - roztok s koncentráciou iónu ~ 100x vyššou, ako bola vo východiskovom roztoku .

kde z_A, z_B - náboje iónov
 \bar{A}, \bar{B} - fáza ionexu

Rovnovážny stav pri iónovej výmene sa vyjadruje:

- rovnovážnou konštantou výmeny

$$K_{B/A} = \frac{m_A^{z_B} \cdot \bar{m}_B^{z_A}}{\bar{m}_A^{z_B} \cdot m_B^{z_A}}$$

kde $\bar{m}_A, \bar{m}_B, m_A, m_B$ - molárne koncentrácie v meniči a roztoku

- rozdeľovacím koeficientom

$$D_A = \frac{\bar{m}_A}{m_A} = \frac{\bar{c}_A}{c_A}$$

kde \bar{c}_A, c_A - koncentrácie vymieňaného iónu v meniči a roztoku

- koeficientom selektivity

$$k_{B/A} = \frac{D_B}{D_A} = \left(\frac{\bar{m}_B}{\bar{m}_A} \right) \left(\frac{m_A}{m_B} \right) = \left(\frac{\bar{c}_B}{\bar{c}_A} \right) \left(\frac{c_A}{c_B} \right)$$

Pri rovnakých nábojoch vymieňaných iónov ($z_A = z_B$) sú skutočná rovnovážna konštanta a koeficient selektivity sebe rovné ($K_{B/A} = k_{B/A}$).

V súčasnosti nie je definitívna teória vysvetľujúca princíp selektívnosti ionexov.

Kinetika iónovej výmeny

- difúzia iónov k povrchu meniča
- difúzia iónov vnútri zrna
- chemická výmena iónov
- difúzia protiónu vovnútri zrna
- difúzia protiónu z povrchu do objemu roztoku

Rýchlosť výmeny sa určuje

- rýchlosťou difúzie v zrne ionitu
- rýchlosťou difúzie vrstvou kvapaliny, priliehajúcou k povrchu.
- oboma prípadmi

Experimentálne určenie: prechod roztoku kolónou naplnenou ionexom. Roztok klesá a stretá sa s novými vrstvami nepoužitého meniča

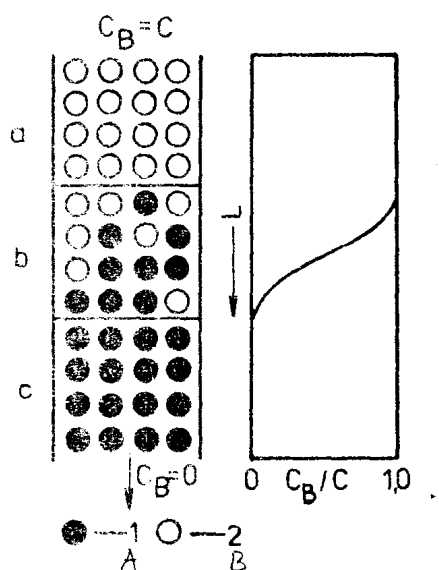


Schéma procesu
iónovej výmeny v ko-
lone

Extrakcia organickými činidlami

Kvapalinová extrakcia je získavanie látky z vodného roztoku do kvapalnej organickej fázy, ktorá sa nemieša s vodou. Následnou reextrakciou sa získava z organickej fázy extrahovaný kov opäť do vodného roztoku. Organická fáza sa vracia na extrakciu.

V hydrometalurgii sa extrakciou riešia tie isté úlohy ako pomocou iónomeničov, t.j. získavanie kovu z chudobného roztoku a jeho oddelenie od spre-vádzajúcich prvkov seba blízkyh vlastností.

Použitie: napr. delenie U, In, Ge, Te, Ni - Co, Ta - Nb, Zr - Hf, a pod.

Vlastnosti:

- vysoká extrakčná schopnosť
- vysoká selektivita k získavanému kovu
- malá rozpustnosť vo vode, roztokoch kyselín, zásad
- ľahká regenerovateľnosť
- nízka viskozita
- odlišná hustota ako vodný roztok
- bezpečnostné hľadisko: neprchavý, netoxický, nehorľavý

Riedidlo:

- kerozín
- kerozín + alkohol
- trietylenglykol dibutylefir
- polyalkylbenzoly.

Základné kvantitatívne charakteristiky extrakčného procesu:

- *rozdeľovací koeficient prvku*

$$D = \frac{C_{org}}{C_{vodn}} = \frac{C_{1(org)} + C_{2(org)} + C_{3(org)} + \dots + C_{i(org)}}{C_{1(vodn)} + C_{2(vodn)} + C_{3(vodn)} + \dots + C_{i(vodn)}}$$

kde C_{org} , C_{vodn} , $C_{1(org)}$, $C_{1(vodn)}$ - koncentrácie prvkov v organickej a vodnej fáze v rôznych chemických tvaroch

- *rozdeľovacia konštanta zlúčeniny*

$$K_d = D = \frac{C_{1(org)}}{C_{1(vodn)}}$$

t.j. keď sú v organickej aj vodnej fáze zlúčeniny extrahovaného prvku rovnaké

- *koeficient selektivity* $k = \frac{D_1}{D_2}$

prakticky sa používajú extrakčné systémy s $k \gg 1$.

- **stupeň extrakcie**: je % prevedenia látky do organickej fázy z celkového množstva v oboch fázach.

Pri rovnakých objemoch vodnej a organickej fázy platí:

$$E = \frac{C_{org} 100}{C_{org} + C_{vodn}} = \frac{\frac{C_{org}}{C_{vodn}} 100}{\frac{C_{org}}{C_{vodn}} + 1} = \frac{D \cdot 100}{D + 1}$$

Pri rôznych objemoch vodnej a organickej fázy (V_{vodn} , V_{org}) platí:

$$E = \frac{100 \cdot p}{D + \frac{V_{vodn}}{V_{org}}}$$

Termodynamika a kinetika kvapalinovej extrakcie

Ióny sú vo vodnom roztoku hydrátované a relatívne pevne viazané. Prechod hydrátovaného iónu z vodnej fázy do organickej kvapaliny je energeticky nevýhodný, pretože organický roztok je nízkopolárna látka s nízkou dielektrickou konštantou.

Zmena Gibbsovej energie pri prenose iónu s polomerom r a nábojom $n \cdot e$ z vodnej fázy do organickej sa orientačne stanoví Bornovým vzťahom:

$$\Delta G = \frac{n^2 e^2}{2r} \left(\frac{1}{\epsilon_{org}} - \frac{1}{\epsilon_{vodn}} \right) \quad \text{kde } \epsilon_{org}, \epsilon_{vodn} - \text{dielektrické prieniky}$$

organickej kvapaliny a vody

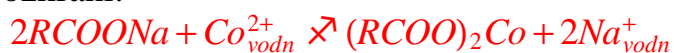
Ideálne podmienky: tvorba neutrálnych molekúl s čiastočnou alebo úplnou dehydratáciou. Také molekuly narušujú štruktúru vody a prechádzajú do menej usporiadanej organickej fázy.

Delenie extrakčných procesov:

- jednoduché fyzikálne delenie
- extrakcia s výmenou katiónov organickými kyselinami a ich soľami
- extrakcia s výmenou iónov soľami organických zásad
- extrakcia neutrálnymi extragentami (alkoholmi, efírmí, ketónmi)

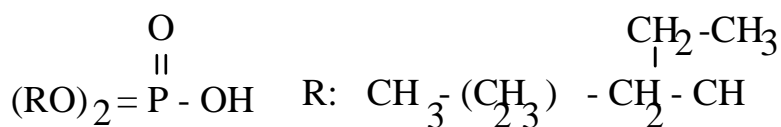
Jednoduché fyzikálne delenie - výmena nie je sprevádzaná chemickou reakciou. Dochádza k extrakcii molekuly, ktorej rozpustnosť je v organickom rozpúšťadle o niečo vyššia ako vo vode. (napr. J_2 , $GeCl_4$, ...)

Extrakcia s výmenou katiónov organickými kyselinami a ich soľami - Mechanizmus spočíva vo výmene extrahovaného kovu za katióny extragentu na fázovom rozhraní.

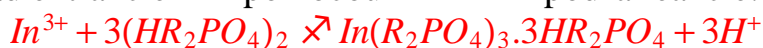


Spotreba energie pri prechode katiónu do organickej fázy sa kompenzuje prechodom iónu toho istého znamienka z organickej do vodnej fázy.

Častým extračným činidlom pre katióny je di-2-etylhexylfosforová kyselina (D2EHFK), kde R je uhlíkovodíkový radikál



Príklad extrakcie In^{3+} pomocou D2EHFK podľa reakcie:



Extrakcia s výmenou aniónov

Všetky používané extragenty (kvapalné meniče iónov) patria do skupiny amínov (organické zásady). Soli amínu sú schopné obmieňať anión kyseliny za anióny obsahujúce kov:



Extrakcia neutrálnymi extragentami

K neutrálnym extragentom patria alkoholy, efíry a ketóny. Najrozšírenejšie - metylizobutylketón, tributylfosfát a pod. Neutrálne extragenty môžu extrahovať z vodných roztokov katióny aj anióny kovov.

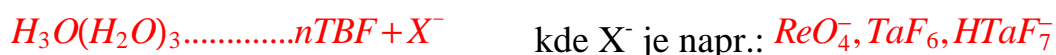
Rozlišuje sa mechanizmus extrakcie:

- solvatačný
- hydratačno - solvatačný
- oxoniový

Solvatačný : Molekula extragentu sa priamo pripája svojou polárnou skupinou ku katiónu kovu. Počet pripojených molekúl sa určí podľa koordinačného čísla katiónu kovu (najviac 6). Typický mechanizmus pre tributylfosfát:



Hydratačno - solvatačný: Pri extrakcii sa vytvorí zložitý katión na základe hydroxoniového iónu, ktorý obsahuje solvatačné molekuly extragentu, napr. TBF. K tomuto katiónu sa pripojí anión obsahujúci kov a tak vznikne veľká neutrálna molekula prevedená do organickej fázy. Zloženie komplexu je nasledovné:



Oxoniový: Priame pripojenie protónu ku kyslíku molekuly neutrálneho extragentu za tvorby oxoniových katiónov v silnokyslom prostredí. K oxoniovým katiónom sa pripájajú anióny, napr.: $TeCl_4^-$, $GaCl_4^-$ a pod. ktoré existujú v silnokyslých prostrediach.

Rýchlosť ustanovenia rovnovážneho rozdelenia látky medzi dve kvapalné fázy sa určuje:

- rýchlosťou prenosu látky vo vnútri vodnej a organickej fázy cez ich rozhranie
- rýchlosťou chemickej reakcie v každej fáze alebo na medzifázovom rozhraní.

$$j = \frac{C_R - C_R^*}{\frac{1}{\phi_R} + \frac{1}{D\phi_E} + \frac{1}{K_1}}$$

Obečná rýchlostná reakcia:

kde: C_R, C_R^* - stredná koncentrácia rozdeľovanej zložky v roztoku a na povrchu fáz,

- ϕ_R, ϕ_E - koeficient prenosu v roztoku a extrakte
- D - rozdeľovací koeficient
- K_1 - rýchlostná konštanta priamej reakcie

V závislosti od hodnôt jednotlivých odporov je proces limitovaný prenosom hmoty - difúziou, alebo chemickou reakciou.