

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМ ПЕРЕНОСА ВОЛЬФРАМА ВО ФТОРИДНЫХ РАСТВОРАХ.

А.Ю.Бычков, И.Н.Сысоев

Работа посвящена экспериментальному изучению термодинамических характеристик форм переноса вольфрама, что необходимо для построения физико-химических моделей месторождений.

Проведено экспериментальное исследование растворимости вольфрамовой кислоты в водных растворах фтористого водорода при температурах: 25, 50, 150 и 200°C. Серии низкотемпературных опытов при 25 и 50°C проводились в полипропиленовых флаконах, помещенных в воздушный термостат. Во флаконы помещалась навеска H_2WO_4 и раствор плавиковой кислоты с концентрацией от 10^{-4} до 10^{-1} моль/кг. Установление равновесия определялось кинетической серией и составило 70 суток. После завершения опыта растворы фильтровались через 22 μm мембранный фильтр, в них определялись рН и активность F^- с помощью стеклянного рН-электрода и фторселективного электрода “Элит-221” с соляным ключом. По активности фторид-иона и рН раствора была рассчитана активность частицы $\text{HF}(\text{aq})$.

Высокотемпературные серии при 150 и 200°C проводились в титановых автоклавах с тефлоновыми вкладышами. В них помещалась навеска WO_3 и раствор плавиковой кислоты с концентрацией 10^{-4} - 10^{-1} моль/кг. Опыт проводился в сушильном шкафу с автоматической регуляцией температуры ± 0.1 °C. Продолжительность опыта также определялась кинетической серией и составила 7 суток. После закалки проводилась фильтрация и измерение рН и рF. Концентрации вольфрама в растворах всех четырех серий определялись колориметрическим методом по окраске роданидного комплекса в солянокислой среде.

При увеличении концентрации HF растворимость WO_3 возрастает. Выделяется три области с преобладанием разных форм переноса: $\text{H}_2\text{WO}_4(\text{aq})$ (комплекс рассматривается в [6]), $\text{HWO}_3\text{F}(\text{aq})$ и $\text{WF}_6(\text{aq})$.

Поскольку термодинамические свойства вольфрамовой кислоты надежно не известны, рассчитаны константы реакций :



Температурные зависимости констант реакции могут быть экстраполированы в область высоких температур, характерных для грейзенового процесса и использованы для термодинамических расчетов.