

№ 1024

МИСиС

---

А.С. Медведев  
Е.В. Богатырева

# **Теория гидрометаллургических процессов**

Теория и практика  
гидрометаллургических процессов,  
лежащих в основе производства  
цветных и редких металлов

Учебное пособие

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

№ 1024

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

МОСКОВСКИЙ ИНСТИТУТ СТАЛИ  
И СПЛАВОВ

МИСиС



Кафедра металлургии цветных, редких и благородных металлов

А.С. Медведев

Е.В. Богатырева

# **Теория гидрометаллургических процессов**

Теория и практика  
гидрометаллургических процессов,  
лежащих в основе производства  
цветных и редких металлов

Учебное пособие

Рекомендовано редакционно-издательским  
советом университета

Москва Издательский Дом МИСиС 2009

УДК 669.053.4  
М42

Подготовлено в рамках гранта  
по программе «Физик-ядерщик» при финансовой поддержке  
Фонда содействия отечественной науке

Рецензент  
д-р техн. наук, проф. *И.В. Николаев*

**Медведев А.С., Богатырева Е.В.**

М42 Теория гидрометаллургических процессов: Теория и практика гидрометаллургических процессов, лежащих в основе производства цветных и редких металлов: Учеб. пособие. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2009. – 347 с.

Рассмотрены теоретические основы гидрометаллургических процессов: выщелачивания, жидкостной экстракции, ионного обмена, осаждения и кристаллизации соединений металлов, в том числе радиоактивных, из водных растворов. Приведены примеры гидрометаллургического производства некоторых цветных, редких и радиоактивных металлов. К каждому разделу даны контрольные вопросы и задачи.

Пособие предназначено для студентов металлургических специальностей. Может быть полезно инженерно-техническим работникам урановых предприятий и сотрудникам научно-исследовательских институтов.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	7
Раздел I. Выщелачивание.....	8
Глава 1. Теоретические основы выщелачивания.....	9
1.1. Термодинамика выщелачивания.....	10
1.1.1. Термодинамические функции и величины.....	10
1.1.2. Условие термодинамического равновесия.....	14
1.1.3. Определение термодинамически необходимого количества (ТНК) реагента.....	18
1.1.4. Определение $K_a$ и $K_c$ .....	20
1.1.5. Некоторые факторы, влияющие на растворимость твердых тел.....	25
1.1.6. О радикальном механизме растворения.....	29
1.1.7. Растворение ионных кристаллов в воде.....	30
1.1.8. Полуэмпирическая модель, объясняющая растворимость солей одновалентных металлов в воде.....	34
1.2. Кинетика выщелачивания.....	37
1.2.1. Скорость растворения ионных кристаллов в воде.....	42
1.2.2. Внешнедиффузионный режим выщелачивания.....	43
1.2.3. Внутридиффузионный режим выщелачивания.....	46
1.2.4. Выщелачивание, лимитируемое химической реакцией....	48
1.2.5. Экспериментальное изучение кинетики выщелачивания.....	51
1.2.6. Влияние формы частиц твердого тела.....	59
1.2.7. Влияние гранулометрического состава твердой фазы и соотношения Ж : Т.....	62
1.3. Интенсификация выщелачивания.....	67
1.3.1. Дефекты в твердых телах и жидкостях.....	69
1.3.2. Влияние дефектов на кинетику растворения твердых тел.....	75
1.3.3. Примеры практического использования физических методов интенсификации процессов выщелачивания.....	77
1.3.3.1. Термическое воздействие.....	77
1.3.3.2. Термохимическая подготовка.....	78
1.3.3.3. Механическое воздействие.....	81
1.3.3.4. Радиационное воздействие.....	98
1.3.3.5. Ультразвуковое воздействие.....	103

1.3.4. Интенсификация выщелачивания, осложненного образованием твердых продуктов на реакционной поверхности.....	105
Глава 2. Примеры использования выщелачивания в технологии урана .....	111
Вопросы (по термодинамике выщелачивания).....	123
Задачи (по термодинамике выщелачивания).....	124
Вопросы (по кинетике выщелачивания) .....	127
Задачи (по кинетике выщелачивания).....	128
Библиографический список.....	130
Раздел II. Экстракция .....	136
Глава 3. Теоретические основы экстракции .....	137
3.1. «Движущая сила» экстракции.....	137
3.2. Основные характеристики экстракции.....	139
3.3. Экстракция нейтральными экстрагентами.....	142
3.3.1. Классификация нейтральных экстрагентов .....	142
3.3.2. Количественная характеристика влияния строения на свойства нейтральных фосфорорганических экстрагентов.....	146
3.3.3. Общие представления о механизмах экстракции нейтральными экстрагентами.....	147
3.3.4. Термодинамика экстракции нейтральными экстрагентами .....	149
3.3.5. Экстракция кислот.....	154
3.3.5.1. Некоторые закономерности экстракции кислот .....	156
3.3.6. Экстракция кислот солями аминов.....	158
3.4. Анионообменная экстракция.....	162
3.4.1. Особенности анионообменной экстракции, сопровождающейся образованием комплексных анионов в водной фазе .....	166
3.4.2. Экстракция солей металлов.....	167
3.5. Катионообменная экстракция.....	169
3.5.1. Типы экстрагентов.....	169
3.5.2. Равновесие катионного обмена .....	172
3.5.3. Анализ константы равновесия ( $K_a$ ).....	177
3.5.4. Особенности экстракции карбоновыми кислотами .....	180
3.5.5. Экстракция по механизму обменных реакций.....	183
3.5.6. Общие замечания по экстракции металлов кислотами... ..	185
3.6. Экстракция хелатирующими экстрагентами .....	187
3.7. Влияние разбавителей на экстракцию.....	192
3.7.1. Образование третьей фазы при экстракции .....	193

3.7.2. Синергетный эффект .....	194
3.8. Твердофазная экстракция (ТФЭ).....	198
Глава 4. Примеры использования экстракции в цветной металлургии .....	199
4.1. Применение экстракции в производстве меди .....	200
4.2. Применение экстракции в производстве никеля и кобальта .....	202
4.3. Применение экстракции в производстве вольфрама и молибдена.....	208
4.4. Применение экстракции в технологии урана.....	213
4.5. Применение экстракции в технологии РЗМ.....	214
4.6. Применение экстракции в технологии тантала и ниобия .....	218
Вопросы.....	221
Задачи .....	222
Библиографический список.....	225
Раздел III. Ионный обмен .....	228
Глава 5. Ионообменные смолы и их характеристики .....	229
5.1. Синтез смол.....	229
5.1.1. Маркировка ионитов .....	232
5.1.2. Основные характеристики смол.....	233
5.2. Термодинамика ионного обмена.....	241
5.2.1. Равновесие ионного обмена.....	241
5.2.2. Закон вытеснения коионов .....	245
5.2.3. Понятие об электродиализе с ионитовыми мембранами .....	246
5.2.4. Изотерма ионного обмена.....	249
5.3. Закономерности ионного обмена.....	253
5.3.1. Типы взаимодействия при ионном обмене .....	253
5.3.2. Закономерности обмена ионов.....	257
5.3.2.1. Обмен анионов.....	257
5.3.2.2. Обмен катионов .....	258
5.4. Кинетика ионного обмена.....	261
5.4.1. Пленочная кинетика .....	262
5.4.2. Гелевая кинетика .....	264
5.4.3. Обработка экспериментальных данных по кинетике ионного обмена.....	265
Глава 6. Примеры использования ионного обмена в гидрометаллургии.....	268
Вопросы.....	271
Задачи .....	272
Библиографический список.....	274

Раздел IV. Осаждение малорастворимых соединений.....	275
Глава 7. Теоретические основы процесса осаждения малорастворимых соединений .....	275
7.1. Произведение растворимости и растворимость .....	275
7.2. Закономерности осаждения малорастворимых соединений .....	281
7.2.1. Гидроксиды .....	281
7.2.2. Основные соли .....	282
7.2.3. Сульфиды .....	283
7.3. Химическое осаждение .....	286
7.3.1. Гетерогенные методы химического осаждения.....	287
7.3.2. Гомогенные методы химического осаждения .....	289
7.4. Закономерности соосаждения примесей .....	290
7.4.1. Совместное неизоморфное осаждение .....	291
7.4.2. Изоморфное соосаждение.....	292
7.4.3. Адсорбционное соосаждение примесей .....	294
Глава 8. Примеры использования процессов осаждения.....	296
Вопросы.....	302
Задачи .....	303
Библиографический список.....	304
Раздел V. Кристаллизация .....	305
Глава 9. Теоретические основы кристаллизации .....	305
9.1. Стадии кристаллизации .....	305
9.1.1. Создание пересыщения раствора .....	305
9.1.2. Образование зародышей кристаллов .....	308
9.1.2.1. Гомогенное зародышеобразование .....	308
9.1.2.2. Гетерогенное зародышеобразование .....	314
9.1.3. Рост кристаллов .....	315
9.1.4. Перекристаллизация (старение) кристаллов.....	319
9.2. Массовая кристаллизация .....	321
9.3. Двухкомпонентные и трехкомпонентные системы с участием воды .....	324
9.3.1. Двухкомпонентные системы .....	324
9.3.2. Трехкомпонентные системы.....	330
9.4. Способы осуществления кристаллизации.....	336
Глава 10. Примеры использования кристаллизации в металлургии.....	338
Вопросы.....	343
Задачи .....	344
Библиографический список.....	346

## Предисловие

Без гидрометаллургии невозможно производство большинства цветных металлов, в том числе алюминия, цинка, урана и тория, вольфрама и молибдена, тантала и ниобия, циркония и гафния, редкоземельных металлов, золота и серебра, металлов платиновой группы, индия, таллия, рения и многих других. В настоящее время в ряде стран более половины меди, никеля, кобальта, цинка получают с использованием гидрометаллургических процессов. С ними связаны перспективы переработки золотосодержащих отвалов Якутии, удоканских медных руд, молибденовых и вольфрамовых руд месторождений Читинской области, кубинских и австралийских окисленных никелевых руд, железомарганцевых конкреций Мирового океана. Это перечисление можно было бы продолжить, однако авторы вовсе не ставят своей задачей в какой-то мере умалить значение гидрометаллургии. В производстве любого металла необходимо разумное сочетание гидро-, пиро-, электро- и порошковой металлургии. Это должно быть обусловлено рентабельностью производства, экологической безопасностью, комплексностью использования сырья, требуемой чистотой конечного продукта, современным уровнем автоматизации и механизации.

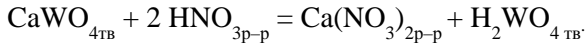
**Гидрометаллургия** – область металлургии, охватывающая способы извлечения металлов из руд, концентратов и отходов различных производств при помощи водных растворов химических веществ (обычно при температурах не более 300 °С) с последующим выделением металлов или их соединений из щелоков или пульп. В последние несколько десятков лет расширилась не только номенклатура гидрометаллургических процессов (стали широко использоваться экстракционные, сорбционные, ионообменные, мембранные и другие технологии), но и способы их интенсификации, связанные с применением термохимических, механохимических, радиационных, ультразвуковых и других физических воздействий на твердую фазу или гетерогенную систему твердое тело–жидкость, что позволяет с достаточной полнотой извлекать металлы даже из бедного сырья, доля которого в сырьевом балансе постоянно растет.

Основы гидрометаллургических процессов изложены в учебных пособиях [1, 2]. Структура настоящей книги несколько изменена. Она содержит основные сведения о процессах выщелачивания, экстракции, ионного обмена, осаждения малорастворимых соединений и кристаллизации. Разделы I–III написаны А.С. Медведевым, а IV–V – Е.В. Богатыревой.

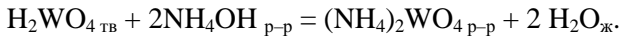


## РАЗДЕЛ I. ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ

*Выщелачивание* – избирательное растворение одного или нескольких компонентов руды, концентрата или твердого отхода производства водным растворителем (водой, растворами кислот, щелочей, солей). Это от начала до конца гетерогенный процесс, в котором в твердой фазе остаются компоненты, не реагирующие с растворителем. Если же после обработки исходного сырья водным реагентом компонент (целевой продукт) остается в твердой фазе в составе соединения, пригодного для последующей переработки, а в раствор переходят примеси, сопутствующие этому компоненту, то по отношению к примесям это выщелачивание, а по отношению к исходному сырью – разложение. Примером может быть азотнокислотное разложение шеелитового концентрата:



Кек, в котором осталась вольфрамовая кислота, обрабатывают водным раствором аммиака, в результате чего вольфрам переходит в раствор:



Часто в технической литературе вместо термина «выщелачивание» используют термин «экстрагирование». Это, в принципе, не является ошибкой, поскольку термины «экстрагирование», «экстракция» имеют более широкий смысл и часто под экстракцией понимается извлечение чего-то откуда-то. Применительно к первичной переработке минерального сырья термин «экстрагирование» обычно употребляют тогда, когда вместо водного растворителя используют неводный. Например, экстракционную фосфорную кислоту получают путем экстрагирования из фосфатного сырья концентрированной серной кислотой; ванадий может быть экстрагирован из шлаков органическими растворителями и т.д. Подобные процессы не относятся по определению к гидрометаллургии, поскольку в них не участвует водная фаза. Они, разумеется, не относятся и к пирометаллургическим процессам. Тем не менее для большинства таких «бесхозных» процессов, объединенных в настоящее время термином сольвометаллургия [3], применимы общие термодинамические и кинетические представления, изложенные в настоящем издании.

Термин «выщелачивание» часто сопровождают определения: кучное, подземное, автоклавное, бактериальное и другие, которые поясняют способ его осуществления или специфику реагента. Кучное и подземное выщелачивание относят к безаппаратным процессам. Для большинства руд и концентратов процесс осуществляют в аппаратах (агитаторах, барботерах, пачуках, автоклавах и других), конструкция и принцип действия которых будет рассмотрен в следующем издании, посвященном аппаратам гидрометаллургических производств.

Выщелачивающим реагентом может быть водный раствор нескольких веществ (например, смесь серной и азотной кислот). В качестве окислителей при выщелачивании, сопровождаемом окислительно-восстановительными реакциями, применяют газы (чаще воздух, кислород, хлор, озон), жидкие и твердые вещества ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$  и др.), а также различные бактерии (окисляющие, например, сульфидную серу и двухвалентное железо).

Для выщелачивания, сопровождаемого химическими реакциями с константами термодинамического равновесия близкими к единице или с высокими энергиями активации, используют повышенные температуры (до  $300\text{ }^\circ\text{C}$  или несколько выше), а также различные воздействия на твердую и жидкую фазы. Этому посвящен отдельный раздел.

## **Глава 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ**

Как уже отмечалось, выщелачивание – гетерогенный процесс, в котором участвуют, как минимум, две фазы: твердая и жидкая. При постоянных температуре и давлении он идет до установления термодинамического равновесия между фазами, которое характеризуется следующими тремя признаками: постоянством концентраций всех компонентов в фазах, отсутствием тепло- и массопереноса в системе, устойчивостью системы (если внешнее воздействие, выводящее систему из равновесия, снять, то она должна возвратиться в исходное состояние). Вместе с тем состояние неустойчивого равновесия (или псевдоравновесия), когда скорости обратных реакций настолько малы, что с течением времени не происходит заметного изменения концентраций компонентов в системе, играют громадное значение во многих технологических процессах. Например, вольфрамовый минерал шеелит ( $\text{CaWO}_4$ ) взаимодействует с растворами соды ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) достаточно полно и быстро лишь в автоклавах при температурах бо-

лее 200 °С и давлениях более 2 МПа. Последующий процесс – отделение раствора вольфрамата натрия от образующегося карбоната кальция путем фильтрации пульпы – ведут при атмосферном давлении, т.е. при значительно меньших температурах. Если бы обратная реакция после разгерметизации автоклава протекала быстро, то вольфрам в больших количествах терялся бы с **кеком** – твердым остатком от фильтрации пульпы.

Важным фактором, определяющим достижение системой равновесия, является время. Из двух или нескольких термодинамически возможных реакций между исходным веществом и выбранным реагентом с большей степенью превращения (с образованием большей массы соответствующих продуктов) пойдет та, скорость которой выше.

Гидрометаллурга, использующего любой процесс, идущий с химическими превращениями, интересуют три основных вопроса: 1. Существует ли термодинамическая вероятность его протекания при выбранных температуре, давлении и концентрациях реагентов и, если существует, то при каком минимально необходимом расходе (или объеме) реагентов можно получить заданную степень превращения ( $\alpha$ ) или извлечения ( $\eta$ ) целевого компонента? 2. При каких технологических режимах (температуре, давлении, соотношении массы твердой фазы к объему растворителя – **Т : Ж**, концентрациях реагентов) и в каких аппаратах осуществлять процесс, чтобы за минимально короткое время и при наименьших энергетических затратах обеспечить заданные  $\alpha$  или  $\eta$ ? 3. Какими способами можно интенсифицировать процесс или снизить материальные и энергетические затраты на единицу продукции? Для ответа на них необходимо иметь представления о термодинамике, кинетике и механизме процесса.

## **1.1. Термодинамика выщелачивания**

### **1.1.1. Термодинамические функции и величины**

Обозначим и кратко поясним физический смысл некоторых термодинамических функций и величин, необходимых для термодинамических расчетов.

***T*** – абсолютная температура. Отсчет ведут от абсолютного нуля, соответствующего  $-273,16$  °С. Термодинамическую температурную шкалу предложил в 1848 г. барон Кельвин (он же известный английский физик Уильям Томсон). Значения ***T*** связаны с температурой по шкале Цельсия (***t***, °С) равенством  $T = t + 273,16$ .

$P$  – общее давление.

$p_i$  – парциальное давление  $i$ -го газа в замкнутом объеме, равное общему давлению смеси газов, умноженному на мольную долю  $i$ -го

газа, т.е.  $p_i = N \cdot P$ , где  $N = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^m n_i} q$ ,  $n_i$  – число молей  $i$ -го компонента, а

$$\sum_{i=1}^m n_i$$

$\sum_{i=1}^m n_i$  – число молей всех  $m$  компонентов газовой смеси.

$C$  – мольно-объемная концентрация компонента в растворе, выраженная в молях на 1 л раствора.

$m$  – мольно-массовая концентрация компонента в растворе, выраженная в молях на 1 кг растворителя.

$N$  – мольная доля компонента в растворе, равная числу молей компонента, отнесенному к сумме молей всех других компонентов раствора.

$a_i$  – активность  $i$ -го компонента. Подстановка активностей в уравнения классической термодинамики делает их применимыми для реальных систем.

$\mu_i$  – химический потенциал, представляющий собой парциальную свободную энтальпию. (Часто химический потенциал компонента в фазе трактуют как изменение энергии Гиббса фазы при увеличении массы компонента в фазе на один моль. При этом температура, давление и массы остальных компонентов фазы должны оставаться постоянными.)

$\gamma$  – коэффициент активности, показывающий отклонение реальной системы от идеальной. Он был введен Льюисом в 1907 г. для связывания концентрации и активности («проявляющей себя в действии концентрации»):  $a = C \gamma$ . Отклонения от идеальности обусловлены как физическими, так и химическими причинами: дипольными взаимодействиями молекул, поляризацией, различной интенсивностью ван-дер-ваальсовских сил, ассоциацией, диссоциацией, сольватацией и др. Все эти взаимодействия настолько переплетены, что трудно предугадать суммарный результат. Для идеальных растворов  $\gamma = 1$  и тогда  $a = C$ . В реальных растворах  $\gamma$  может быть как больше 1, так и меньше. Очевидно, численное значение  $\gamma$  и его размерность зависят от выбранной шкалы концентраций, поскольку активность не должна зависеть от нее. В гидрометаллургии обычно применяют молярную и моляльную шкалы, выражая  $\gamma$  через  $\gamma_c$  и  $\gamma_m$ . При этом

$$\gamma_c = \gamma_m \cdot d_0 \frac{(1 + m \cdot M)}{d}; \quad \gamma_m = \gamma_c \frac{(d - C \cdot M)}{d_0},$$

где  $d_0$  – плотность воды при выбранной температуре;  
 $d$  – плотность раствора электролита при той же температуре;  
 $M$  – молекулярная масса растворенного в воде соединения.

В справочниках обычно приводят значения  $\gamma_m$ , поэтому при точных расчетах (особенно для концентрированных растворов) следует пользоваться приведенными выше соотношениями. Например, для насыщенного водного раствора KCl при 25 °C ( $m = 4,8311$  моль/кг воды,  $C = 4,1851$  моль/л раствора,  $d = 1,1783$  г/см<sup>3</sup>)  $\gamma_m = 0,589$ , а  $\gamma_c = 0,678$ .

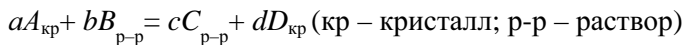
$\Delta H_{298}^0, \Delta G_{298}^0, S_{298}^0$  – соответственно изменение энтальпии, энергии Гиббса и энтропии при стандартных условиях (температура 298,16 К, давление 101,325 кПа = 1 ат). При постоянном давлении изменение энтальпии равно количеству теплоты, подведенной к системе. Поэтому энтальпию часто называют тепловой функцией, или теплосодержанием. Энергия Гиббса (или изобарно-изотермический потенциал) – «свободная энтальпия», т.е. та ее часть, которую в потенциале можно превратить в работу. Изотермический равновесный процесс может протекать самопроизвольно только в направлении, соответствующем уменьшению энергии Гиббса. Энтропия – «связанная энтальпия», т.е. та ее часть, которую нельзя превратить в работу, не изменив состояния самой системы. Она статистически является мерой разупорядоченности системы, или мерой вероятности пребывания системы в данном состоянии. Нагревая твердое тело, можно превратить его в жидкость, а затем в газ. При этом энтропия растет, так как увеличивается разупорядоченность атомов. Любая система характеризуется своей мерой разупорядоченности атомов – своей энтропией.

$\Delta H_T^0, \Delta G_T^0, S_T^0$  – изменения термодинамических функций при давлении 101,325 кПа и температуре  $T$ . Их связывает уравнение Гиббса – Гельмгольца:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \cdot \Delta S_T^0. \quad (1.1)$$

Термодинамические функции, входящие в уравнение (1.1), обладают свойством аддитивности, поэтому их определение для химических реакций сводится к алгебраическому суммированию

$\Delta H_T^0$ ,  $\Delta G_T^0$ ,  $S_T^0$  участников реакции. При этом из суммы значений соответствующих функций продуктов вычитается сумма их значений для исходных веществ. Например, для реакции



получим

$$\begin{aligned} \Delta G_T^0 &= c(\Delta G_T^0)_C + d(\Delta G_T^0)_D - a(\Delta G_T^0)_A - b(\Delta G_T^0)_B, \\ \Delta H_T^0 &= c(\Delta H_T^0)_C + d(\Delta H_T^0)_D - a(\Delta H_T^0)_A - b(\Delta H_T^0)_B, \\ \Delta S_T^0 &= c(S_T^0)_C + d(S_T^0)_D - a(S_T^0)_A - b(S_T^0)_B. \end{aligned}$$

Значения  $\Delta G_T^0$  можно определять для реакций, протекающих при относительно невысоких температурах, по упрощенному уравнению

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0, \quad (1.2)$$

где

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0 &\approx \Delta H_T^0 \approx \sum \Delta H_{298(\text{продуктов})}^0 - \sum \Delta H_{298(\text{исх. веществ})}^0; \\ \Delta S_{298}^0 &\approx \Delta S_T^0 \approx \sum S_{298(\text{продуктов})}^0 - \sum S_{298(\text{исх. веществ})}^0. \end{aligned}$$

Необходимые величины имеются в справочниках (см., например, [4, 5]).

В тех случаях, когда при повышении температуры существенно меняются теплоемкости веществ, необходимо вводить поправки на отклонение  $\Delta H_T^0$  и  $\Delta S_T^0$  от стандартных значений:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c_p \, dT, \quad (1.3)$$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta c_p}{T} \, dT, \quad (1.4)$$

где  $\Delta c_p = \Delta a_0 + \Delta a_1 \cdot T + \Delta a_2 \cdot T^2$  – алгебраическая сумма теплоемкостей реагирующих веществ, а  $\Delta a_0$ ,  $\Delta a_1$ ,  $\Delta a_2$  – суммы соответствующих

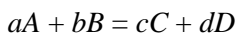
---

\* Могут быть и другие выражения зависимости  $c_i$  от  $T$ , например  $\Delta c_p = \Delta a'_0 + \Delta a'_1 \cdot T + \Delta a'_2 \cdot T^{-2}$ .

ших коэффициентов, определяемых опытным путем. Например, для паров воды  $c_p = 6,89 + 3,3 \cdot 10^{-3} \cdot T - 3,4 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$ . Имея функциональную зависимость  $\Delta c_p$  от  $T$ , нетрудно определить значения необходимых термодинамических функций. (Быстрее это делать с помощью ЭВМ.)

### 1.1.2. Условие термодинамического равновесия

Если обратимая химическая реакция (самопроизвольно протекающая в зависимости от экспериментальных условий как в прямом, так и в обратном направлениях) идет до равновесия, то молекулярно-статистически это означает, что скорости прямой и обратной реакций уравниваются, а с термодинамической точки зрения – то, что уравниваются суммы химических потенциалов компонентов, находящихся справа и слева уравнения реакции. Так, при равновесии реакции



должно выполняться равенство

$$a\mu_A + b\mu_B = c\mu_C + d\mu_D.$$

С учетом того что  $\mu_i = \mu_i^0 + RT \cdot \ln a_i$ , получим

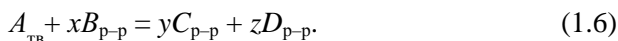
$$\begin{aligned} a\mu_A^0 + RT \cdot \ln (a_A)^a + b\mu_B^0 + RT \cdot \ln (a_B)^b &= \\ = c\mu_C^0 + RT \cdot \ln (a_C)^c + d\mu_D^0 + RT \cdot \ln (a_D)^d, \end{aligned}$$

откуда

$$\Delta G_T^0 = (c\mu_C^0 + d\mu_D^0) - (a\mu_A^0 + b\mu_B^0) = -RT \cdot \ln K_a, \quad (1.5)$$

где  $K_a$  – термодинамическая константа равновесия реакции.

Обычно (если нет дополнительных соображений) уравнение реакции, сопровождающее выщелачивание, записывают так, чтобы стехиометрический коэффициент при выщелачиваемом компоненте был равен единице. Например:



Тогда изменение суммы стандартных химических потенциалов получается отнесенным к одному молю вещества  $A$ .

О сдвиге реальной химической реакции вправо или влево можно судить по величине  $\Delta G_T$ , определяемой при исходных параметрах системы ( $T, P, C_i$ ) по уравнению изотермы Вант-Гоффа:

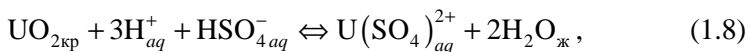
$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + 2,3RT \cdot \lg K_\tau,$$

где  $K_\tau$  – исходное соотношение активностей компонентов, отличающееся от  $K_a$  тем, что в него входят не равновесные, а начальные или текущие (к моменту времени  $\tau$ ) активности продуктов реакций и исходных веществ. При стремлении системы к равновесию  $K_\tau \rightarrow K_a$ ,  $\Delta G_T \rightarrow 0$ , а  $\Delta G_T^0 \rightarrow -2,3RT \cdot \lg K_a$ . Поэтому условием термодинамического равновесия любой химической реакции является равенство  $\Delta G_T = 0$ . Если при заданных начальных условиях  $\Delta G_T < 0$ , то говорят о термодинамической вероятности протекания ее вправо, если  $\Delta G_T > 0$  – прямая реакция термодинамически невероятна.

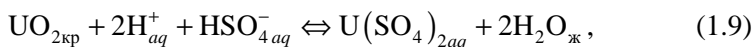
Поясним сказанное примером. Запишем предполагаемые реакции в системе  $\text{UO}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4$  при  $25^\circ\text{C}$  во всем интервале концентраций серной кислоты:



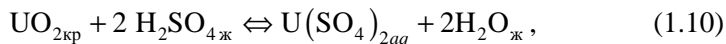
$$\Delta G_{298}^0 = -17,3 \text{ кДж/моль};$$



$$\Delta G_{298}^0 = -36,0 \text{ кДж/моль};$$



$$\Delta G_{298}^0 = -35,4 \text{ кДж/моль};$$



$$\Delta G_{298}^0 = -57,0 \text{ кДж/моль}.$$

Уравнения (1.7) – (1.10) написаны в соответствии с диаграммой распределения ионов и недиссоциированных молекул серной кислоты (рис. 1.1).



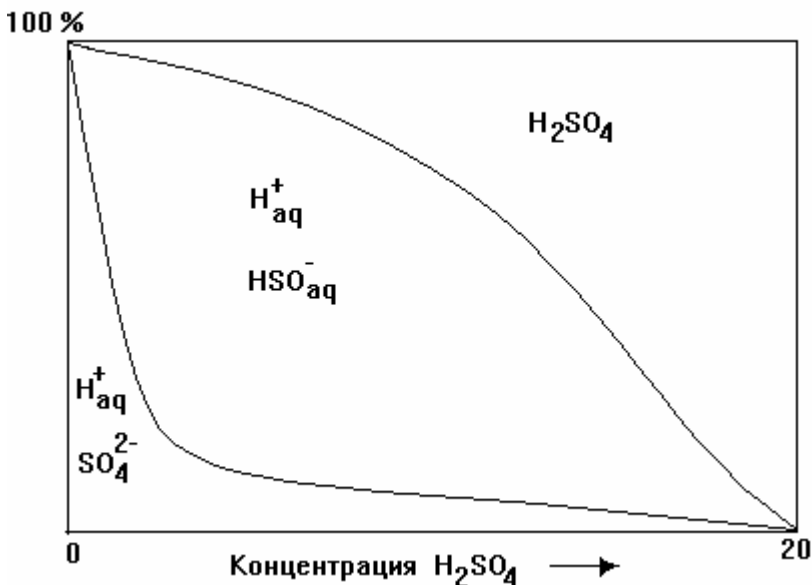


Рис. 1.1. Соотношение ионов и недиссоциированных молекул в водных растворах серной кислоты

Оценка термодинамической вероятности реакций по величинам  $\Delta G_{298}^0$  (особенно при их небольших значениях) может привести к неверным выводам. Например, можно было бы, основываясь на значении энергии Гиббса реакции (1.7), полагать, что она термодинамически возможна при любой реальной концентрации серной кислоты. Покажем, что это не так. Представим себе, что растворение 1 моль диоксида урана ведут при 25 °С одним литром оборотного раствора, в котором концентрация кислоты равна 0,01 г-эquiv/л (~0,5 г/л), а  $[U^{4+}] = 10^{-4}$  г-ион/л (~0,024 г/л). Так как при малых концентрациях компонентов в растворе активности их практически совпадают с концентрациями, то

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \cdot \ln \left( \frac{[U^{4+}]}{[H^+]^4} \right) = -17,3 + 8,31 \cdot 298 \cdot \ln \left( \frac{[10^{-4}]}{[10^{-2}]^4} \right) = +5,34 \text{ кДж/моль.}$$

Это означает, что при заданных исходных условиях прямая реакция (1.7) термодинамически невероятна. (Вероятна обратная реакция.)

Если же при той же температуре и исходной концентрации урана в растворе концентрацию серной кислоты увеличить до 0,1 г-экв/л, то реакция (1.7) станет вероятной, поскольку в этом случае  $\Delta G_{298}^0 = -17,3$  кДж/моль. Это объясняет, почему в разбавленных сернокислых растворах  $UO_2$  не растворяется.

При увеличении концентрации  $H_2SO_4$  растет доля недиссоциированных молекул серной кислоты и  $\Delta G_{298}^0$  взаимодействия ее с  $UO_2$  растет. В концентрированных растворах для реакции (1.10)  $K_a \approx 10^6$ , т.е. для перевода в раствор 1 моль  $UO_2$  достаточно 2 моль  $H_2SO_4$ . В этом случае говорят, что для осуществления реакции достаточно стехиометрически необходимого количества (СНК) реагента.

В заключение сделаем несколько общих замечаний.

1. Если  $\Delta G_T^0 \leq -30$  кДж/моль, то оценку термодинамической вероятности реакций можно вести по  $\Delta G_T^0$  так как при реальных значениях концентраций реагента величины  $\Delta G_T$  должны быть меньше нуля.

2. Если  $\Delta G_T^0 > 0$  (равна, например, 5...10 кДж/моль) это вовсе не означает, что реакция термодинамически невероятна. Она термодинамически вероятна, но имеет малую степень превращения. Даже при сравнительно больших положительных значениях  $\Delta G_T^0$  (например, 30 кДж/моль) реакцию можно сдвинуть вправо, отводя продукт. Такие процессы известны, но они не относятся к равновесным и мы их рассматривать не будем.

3. По величине и знаку  $\Delta G_T^0$  (даже если она большая отрицательная величина) нельзя сказать, что она в действительности пойдет. Речь можно вести только о ее термодинамической вероятности. (Например, для реакций  $C + O_2 = CO_2$ ,  $\frac{1}{2} O_2 + H_2 = H_2O$  величина  $\Delta G_T^0 < -250$  кДж/моль при 25 °С, однако, хотя они термодинамически вероятны, в действительности при нормальных условиях реакции не идут – скорости малы.)

Говорить о том, идет ли та или иная реакция в действительности на основе только термодинамических данных нельзя – этот вывод необходимо дополнять кинетическими исследованиями или анализом, подтверждающим образование соответствующих продуктов.

4. При определении константы термодинамического равновесия какой-либо реакции, например  $A_{тв} + B_{р-р} = C_{р-р}$ , нельзя ее величину отно-

силь к реакции  $2A_{\text{тв}} + 2B_{\text{р-р}} = 2C_{\text{р-р}}$ , так как она будет равна первой, возведенной в квадрат. Это следует из соотношений  $\Delta G_T^0 = -RT \ln K_1$  для первой реакции и  $2\Delta G_T^0 = -RT \ln K_2 = -RT \ln (K_1)^2$  – для второй. В общем случае, если  $K_c$  определена для реакции  $A + B = C$ , то для реакции  $mA + nB = pC$  величина  $K_c^* = (K_c)^m$ .

5. Сравнить  $\Delta G_T^0$  различных реакций, например  $A + B = C$ ;  $2A + B = D$ , можно только тогда, когда их значения отнесены к 1 моль  $A$ . Если сравниваются значения  $\Delta G_T^0$  окислительно-восстановительных реакций, например  $\text{Cu}^0 + 2\text{Fe}^{3+} = \text{Cu}^{2+} + 2\text{Fe}^{2+}$ ;  $\text{Au} + 2\text{CN}^- + 1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = [\text{Au}(\text{CN})_2]^- + \text{OH}^- + 1/2 \text{H}_2\text{O}_2$ , то значения  $\Delta G_T^0$  надо относить к одному электрону, принимающему участие в реакции.

### 1.1.3. Определение термодинамически необходимого количества (ТНК) реагента

Прежде всего не надо путать две величины – СНК и ТНК. Первая – стехиометрически необходимое количество реагента (в соответствии с записанной реакцией), а вторая – термодинамически необходимое его количество (отличающееся от СНК термодинамическим избытком, определяемым с учетом значения концентрационной константы равновесия  $K_c$ ). Используемый иногда термин «теоретически необходимое количество» вносит путаницу, так как многие отождествляют его с СНК.

Расчет ТНК реагента всегда относят на полное превращение 1 моль вещества в продукт, или на 100 %-ный перевод вещества в раствор, например по реакции



Покажем, как определяют ТНК реагента (фторида натрия) для приведенной выше реакции. Пусть объем растворителя  $V$  равен 2 л и постоянен во времени, а  $K_c = 2$ . Тогда можно записать

$$K_c = [\text{Na}_2\text{WO}_4] / [\text{NaF}]^2.$$

При полном реагировании 1 моль  $\text{CaWO}_4$  равновесная концентрация  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  в растворе объемом 2 л должна быть 0,5 моль/л. Равновесную с ней концентрацию фторида натрия определим из равенства

$$[\text{NaF}]_{\text{равн}} = ([\text{Na}_2\text{WO}_4] / K_c)^{0,5} = (0,5/2)^{0,5} = 0,5 \text{ моль/л.}$$

Общий расход NaF, необходимый для перевода 1 моль шеелита в раствор, складывается из количества молей фторида натрия, затраченного на реакцию (1.11), и равновесного его количества, остающегося в растворе:

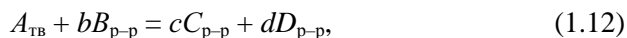
$$\text{ТНК}_{(\text{NaF})} = \text{СНК} + [\text{NaF}]_{\text{равн}} \cdot V = 2 + 0,5 \cdot 2 = 3 \text{ моль.}$$

Если бы ставилась задача определения расхода NaF на 90%-ное реагирование шеелита, то он мог быть найден из пропорции

$$\begin{aligned} \text{ТНК} & - 100 \%, \\ x & - 90 \%. \end{aligned}$$

Покажем, как выводят выражение для определения ТНК на практике.

Определим расход реагента  $B$  в тоннах на 1 т обрабатываемого реагентом концентрата с содержанием компонента  $A$   $x$  %, если процесс ведут при соотношении объема жидкой фазы к массе твердой  $\text{Ж} : \text{Т} = y$ ,  $\text{м}^3/\text{т}$  ( $\text{Т} : \text{Ж}$  – обратная величина). Пусть процесс сопровождается реакцией



а молекулярные массы компонента  $A$  –  $M_A$ , реагента  $B$  –  $M_B$ .

Расчет начнем с определения  $V$  – объема раствора реагента  $B$ , проходящегося на 1 моль  $A$ . При содержании компонента  $A$  в 1 кг концентрата  $x$  % его масса равна  $10x$  г. При молекулярной массе  $M_A$  число молей  $A$  в  $10x$  г равно  $10x/M_A$ . При соотношении  $\text{Ж} : \text{Т} = y$  на 1 моль компонента  $A$  расходуется  $V = 0,1(y \cdot M_A / x)$  л раствора реагента  $B$ .

Итак, мы свели задачу к предыдущей, т.е. к определению ТНК при заданных объеме раствора и величине  $K_c$ . Так как

$$K_c = ([C]^c \cdot [D]^d) / [B]^b,$$

то

$$[B]_{\text{равн}} = \left[ \frac{\left[ \frac{c}{V} \right]^c \cdot \left[ \frac{d}{V} \right]^d}{K_c} \right]^{\frac{1}{b}},$$

$$\text{ТНК} = b + [B]_{\text{равн}} \cdot V = \theta \text{ моль.}$$

Поскольку на 1 моль  $A$  расходуется (при 100%-ном переводе  $A$  в раствор)  $\theta$  моль реагента  $B$ , то на  $10x/M_A$  молей компонента  $A$  (т.е. на

1 кг исходного концентрата) должно тратиться  $10 \theta x/M_A$  молей или  $(10 \theta x/M_A) \cdot M_B$  г реагента  $B$ . На 1 т концентрата потребуется  $(10 \theta x/M_A) \cdot M_B \cdot 10^{-3}$  т реагента  $B$ .

*Пример.* Рассчитать минимально необходимый расход NaF в тоннах на 1 т шеелитового концентрата с содержанием  $WO_3$  56 % (69,5 %  $CaWO_4$ ), если при температуре реакции (1.11)  $K_c = 2$ , а  $T : Ж = 1 : 4$ . В общем случае

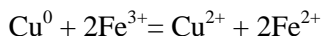
$$ТНК_{(NaF)} = СНК + [NaF]_{равн} \cdot V = 2 + \sqrt{\frac{1/V}{K_c}} \cdot V.$$

Так как  $V = 0,1(4 \cdot M_{CaWO_4} / 69,5) = 1,66$  л, то требуемый расход фторида натрия на 1 моль шеелита равен  $2 + \sqrt{\frac{1/1,66}{2}} \cdot 1,66 = 2,91$  моль, или на 1 т 56%-ного концентрата  $(10 \cdot 2,91 \cdot 69,5 / 288) \cdot 42 \cdot 10^{-3} = 0,295$  т. ( $M_{CaWO_4} = 288$  и  $M_{NaF} = 42$ ).

По аналогии подобные расчеты можно провести для любой химической реакции, которую желательно записывать так, чтобы при интересующем компоненте стехиометрический коэффициент равнялся единице. В этом случае ТНК реагента всегда будет отнесено к 1 моль компонента. (При этом надо при необходимости пересчитать значения константы равновесия в соответствии с замечанием 4 в конце п. 1.2.)

### 1.1.4. Определение $K_a$ и $K_c$

Для определения  $K_a$  реакций обычно используют справочные данные. Часто применяют уравнение (1.5), а для окислительно-восстановительных реакций типа



равенство

$$\Delta G_T^0 = -nFE^0 = -RT \ln K_a, \quad (1.13)$$

где  $n$  – число электронов, участвующих в реакции (в приведенном случае  $n = 2$ );

$E^0$  – э.д.с. короткозамкнутых электрохимических ячеек, в одной из которых идет процесс восстановления, а в другой – окисления.

Так как

$$E^0 = \varphi_{\text{восст}}^0 - \varphi_{\text{окисл}}^0, \quad (1.14)$$

то для приведенной реакции  $E = 0,771 - 0,337 = 0,434$  В;

$F$  – число Фарадея, равное 96485 Дж/(г-экв·В) (или 23050 кал/(г-экв·В)).

Таким образом, для приведенной реакции  $\Delta G_{298}^0 = -2 \cdot 0,434 \cdot 96485 \approx -84$  кДж/моль,  $K_a \approx 10^{14}$ . Это свидетельствует о том, что для реакции окисления меди солями Fe(III) избытка реагента сверх СНК не требуется, т.е. ТНК = СНК.

Для некоторых процессов, сопровождающихся образованием твердых продуктов реакций, например типа



$K_a$  может быть оценена по значениям произведений растворимости в воде ( $L$ ) твердых компонентов реакции. Это должно быть ясно из самого определения  $L$ .

*Произведение растворимости*, обозначаемое в различных справочниках как ПР или  $L$ , это по существу константа равновесия при растворении твердого индивидуального вещества в воде. Когда вещество при растворении образует много частиц (заряженных или нейтральных), то

$$L = \prod_{i=1}^m a_i^{n_i}, \quad (1.16)$$

где  $a_i$  – активность частицы  $i$ -го сорта;

$n_i$  – стехиометрический коэффициент при  $i$ -й частице.

Если растворять  $\text{CaCO}_3$ , то при достижении равновесия и фиксированной температуре

$$\mu_{\text{CaCO}_3} = (\mu_{\text{Ca}^{2+}}) + (\mu_{\text{CO}_3^{2-}}).$$

Так как активность индивидуального вещества  $\text{CaCO}_3$  равна 1, то

$$\mu_{\text{CaCO}_3}^0 = (\mu_{\text{Ca}^{2+}}^0) + (\mu_{\text{CO}_3^{2-}}^0) + RT \ln(a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}),$$

откуда

$$L_{\text{CaCO}_3} = \exp \left( \frac{\mu_{\text{CaCO}_3}^0 - \mu_{\text{Ca}^{2+}}^0 - \mu_{\text{CO}_3^{2-}}^0}{RT} \right). \quad (1.17)$$

Таким образом,  $L$  – константа для данного соединения, зависящая только от температуры.

Поскольку для реакции (1.15) при полной диссоциации компонентов в растворе

$$K_a = \frac{a_{\text{WO}_4^{2-}}}{a_{\text{CO}_3^{2-}}},$$

то для разбавленных водных растворов может быть применимо равенство

$$K_a = \frac{L_{\text{CaWO}_4}}{L_{\text{CaCO}_3}}. \quad (1.18)$$

Описанный способ оценки  $K_a$  позволяет качественно сравнивать «термодинамическую эффективность» того или иного реагента. Так, из (1.18) следует: чем менее растворим образующийся твердый продукт – соль кальция, тем выше константа взаимодействия раствора соответствующей натриевой соли с вольфраматом кальция. Такие сравнения привели в свое время к большому интересу исследователей по замене традиционно используемой соды для автоклавно-содового разложения шеелита на более эффективные реагенты: фторид натрия и аммония [6, 7], фосфат натрия и др.

Значение  $K_a$  можно в ряде случаев получить из экспериментов по определению  $K_c$  при переменной ионной силе раствора. Метод используется для разбавленных растворов электролитов, когда справедливо уравнение Дебая – Гюккеля:

$$\ln \gamma_i = \frac{z_i^2 \cdot e^3}{(\epsilon kT)^{3/2}} \cdot \sqrt{\frac{2\pi \cdot N_A}{1000}} \cdot \sqrt{I}, \quad (1.19)$$

где  $\gamma_i$  – коэффициент активности  $i$ -го иона;

$z_i$  – величина заряда иона;

$e$  – заряд электрона;

$\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость растворителя (относительная величина, показывающая во сколько раз ослабляется электроста-

тическое взаимодействие между ионами в какой-то среде, например в воде, по сравнению с их взаимодействием в вакууме);  $k$  – постоянная Больцмана (равна отношению универсальной газовой постоянной  $R = 8,314$  Дж/(К·моль) к числу Авогадро  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>);

$I$  – ионная сила раствора, характеризующая интенсивность электрического поля, действующего на ионы в растворе.

Ионная сила раствора равна

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n z_i^2 \cdot m_i . \quad (1.20)$$

При 25 °С для водных растворов электролитов уравнение (1.19) записывают в виде равенства

$$\lg \gamma_i = -0,509 \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I} ,$$

которое пригодно при значениях  $I \leq 0,05$ . При  $I \leq 0,1$  используют приближенное уравнение Гюнтельбергера:

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 \cdot z_+ \cdot z_- \cdot \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} ,$$

где  $\gamma_{\pm}$  – средний ионный коэффициент активности. Он введен потому, что для многих ионов нет ионоселективных электродов, измеряющих их активность. (Для раствора NaCl  $\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_{Na^+} \cdot \gamma_{Cl^-}}$ , для раствора Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>  $\gamma_{\pm} = \sqrt[5]{\gamma_{Fe^{3+}}^2 \cdot \gamma_{SO_4^{2-}}^3}$  и т.д.)

При значениях  $I \leq 0,1 \dots 0,3$  применимо уравнение Девиса:

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 \cdot z_+ \cdot z_- \cdot \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right) .$$

Для концентрированных растворов электролитов значения  $\gamma_{\pm}$  надо определять экспериментально, так как между ионами помимо слабых электростатических появляются другие типы взаимодействий (например, между ионами и молекулами растворителя, между ионами с образованием ионных пар, которые непрерывно возникают и распадаются).



Если экспериментально определить несколько значений  $K_c$  при различных концентрациях раствора и построить кривую зависимости  $K_c \sim f(\sqrt{I})$ , то ее экстраполяция на нулевую ионную силу, когда  $\gamma_{\pm} = 1$ , даст значение  $K_a$  (рис. 1.2).

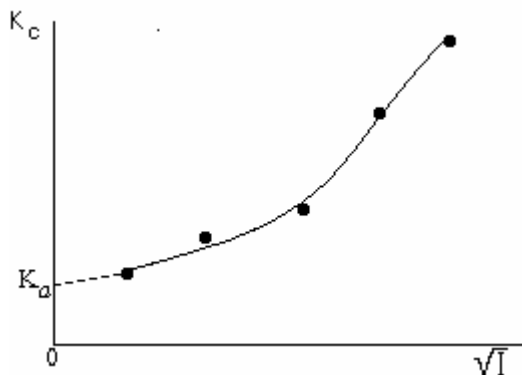


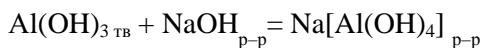
Рис. 1.2. Графическое определение  $K_a$

Величины  $K_a$  и  $K_c$  могут существенно отличаться друг от друга, так как  $\gamma_{\pm}$  в зависимости от концентрации и типа электролита может изменяться на несколько порядков величин. Например, для водного раствора сульфата алюминия с концентрацией  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  0,6 М величина  $\gamma_{\pm} = 0,014$ , а для 5,5 М раствора  $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$   $\gamma_{\pm} = 1457$ . Поэтому для определения ТНК в конкретном случае, например для реакции  $A_{\text{тв}} + bB_{\text{р-р}} = cC_{\text{р-р}}$ , лучше определять  $K_c$  экспериментальным путем, а не расчетным, используя равенство

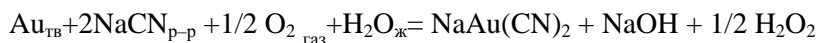
$$K_c = K_a \frac{\gamma_c}{\gamma_b}$$

Для экспериментального определения  $K_c$  берут исходные вещества в количествах, соответствующих стехиометрическому, и при постоянной температуре (обычно с перемешиванием раствора) доводят систему до равновесия. Иногда это занимает десятки и сотни часов. Затем определяют равновесные концентрации всех компонентов в растворе и в газовой фазе, если в реакции участвуют или образуются

газообразные вещества. (В последнем случае система должна быть замкнутой.) Именно таким образом определены константы равновесия ряда реакций, приведенных ниже:



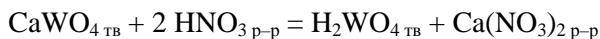
$$K_c = \frac{[\text{NaAl(OH)}_4]}{[\text{NaOH}]};$$



$$K_c = \frac{[\text{NaAu(CN)}_2] \cdot [\text{NaOH}][\text{H}_2\text{O}_2]^{1/2}}{[\text{NaCN}]^2[\text{O}_2]^{1/2}};$$



$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{SO}_4]^2[\text{NO}]^6}{[\text{HNO}_3]^6};$$



$$K_c = \frac{[\text{Ca(NO}_3)_2]}{[\text{HNO}_3]^2}.$$

При температурах до 100 °С эксперимент достаточно прост. При более высоких температурах возникают осложнения из-за трудности отбора проб на анализ. Для этого созданы различные пробоотборники и датчики, обеспечивающие непрерывное определение концентраций компонентов в ходе эксперимента. В ряде случаев, когда скорости обратных реакций значительно меньше прямых, можно быстро охладить реактор, вскрыть его и проанализировать содержимое.

### **1.1.5. Некоторые факторы, влияющие на растворимость твердых тел**

Металлы и их соединения в большинстве случаев имеют кристаллическое строение определенной симметрии. Чем больше степень

симметрии (больше плотность упаковки атомов), тем меньше внутренняя энергия твердого тела и тем больше прочность кристаллической решетки. Прочность решетки, кроме того, зависит от типа химической связи ее структурных составляющих, валентности атомов, поляризующей способности катионов, поляризуемости анионов и других факторов. Так, при ковалентной связи и насыщенной валентности атомов кристаллическая решетка твердого тела может иметь очень большую прочность даже при невысокой плотности упаковки. Наибольшая плотность упаковки соответствует ~74 %. Это означает, что около 74 % объема твердого тела занято атомами, если рассматривать их как сферы.

Количественной мерой прочности кристаллической решетки является энергия решетки ( $U_{кр}$ ), равная той энергии, которую необходимо затратить на ее разрушение и удаление составных частей на бесконечно большое расстояние друг от друга. Значение  $U_{кр}$  можно вычислить по уравнению Капустинского:

$$U_{кр} = 120,2 \frac{z_1 \cdot z_2 \cdot m}{r_1 + r_2} \left( 1 - \frac{0,0345}{r_1 + r_2} \right), \text{ кДж/моль},$$

где  $z_1$  и  $z_2$  – заряды ионов;

$r_1$  и  $r_2$  – радиусы ионов, нм (по Гольдшмидту [8]);

$m$  – число ионов, на которые распадается молекула ионного соединения.

В ряде случаев наблюдается хорошее соответствие между энергиями кристаллической решетки и реакционной способностью твердых тел. Например, для кальцита ( $\text{CaCO}_3$ )  $U_{кр} = 3110$  кДж/моль, а для апатита ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ )  $U_{кр} = 8840$  кДж/моль, поэтому апатит имеет меньшую растворимость в воде и плохо (в отличие от кальцита) разлагается неорганическими кислотами. Такая же закономерность проявляется и для силикатов. Однако подобные зависимости не носят общего характера, так как помимо энергии кристаллической решетки на химическую устойчивость соединения влияют другие факторы, в том числе электронное строение атомов и степень экранирования их ядер, которые определяют поляризующую способность катионов и поляризуемость анионов. Возможные комбинации последних и влияние их на растворимость соответствующих соединений иллюстрируют нижеследующие данные.

Поляризующая способность катиона	Анион поляризуется по сравнению с молекулой воды	
	лучше	хуже
Сильная	<i>A</i>	<i>B</i>
Слабая	<i>C</i>	<i>D</i>

Вариант *A* возможен при малом радиусе и большом заряде катиона. Анион поляризуется легче молекулы воды, поэтому соединение слабо гидратируется\* и плохо растворяется.

Вариант *B* отвечает ситуации, в которой молекулы воды поляризуются сильнее, поэтому степень гидратации и растворимость соединения выше, чем в предыдущем случае.

Энергия кристаллической решетки соединений, подпадающих под вариант *C*, меньше, а растворимость в воде выше, чем в случае *A*, так как поляризующее действие катиона слабее.

Вариант *D* соответствует наиболее растворимым в воде соединениям, так как поляризация аниона и поляризующая способность катиона самая низкая.

Легче воды поляризуются анионы  $O^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $OH^-$ , труднее –  $F^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $ClO_4^{2-}$ ,  $PtCl_6^{2-}$ .

Поляризуемость аниона зависит от потенциала ионизации катиона. С увеличением последнего наблюдается переход от ионных к ковалентным связям решетки твердых тел. Так, для двухзарядных катионов от  $Mg^{2+}$ , до  $Co^{2+}$  характерна ионная связь решетки соответствующих солей, соли  $Zn$  и  $Ni$  обладают смешанной ионо-ковалентной связью, а для  $Pt$ ,  $Pd$  и  $Cu$  более характерно образование ковалентных соединений. Соли, содержащие анионы с многозарядным центральным атомом –  $PO_4^{3-}$ ,  $VO_4^{3-}$ ,  $SO_4^{2-}$ , как правило, в большей степени ионные соединения, как и соли щелочных металлов I группы Периодической системы Д.И. Менделеева, у которых значения ионизационного потенциала не превышают 5,5 эВ. Однозарядные  $Cu^+$ ,  $Ag^+$ ,

---

\* Гидратация – совокупность изменений, связанных с образованием раствора определенного состава из ионов в газообразном состоянии и воды. При этом ионы теряют часть своей энергии на электростатические и химические взаимодействия с полярными молекулами воды, в результате чего выделяется теплота гидратации. Она численно равна той энергии, которую необходимо затратить, чтобы снова перевести ионы из водного раствора в газовую фазу. Теплота гидратации ионов приведена в справочной литературе [4, 9].

$\text{Au}^+$  входят в состав солей, в которых преобладают ковалентные связи решетки.

Минимальное экранирование ядер катионов, например  $\text{Au}^+$ , объясняет их химическое поведение, в частности, склонность к образованию комплексных соединений.

Минералы со смешанными ионо-ковалентными и даже частично металлическими связями (сульфиды, селениды, арсениды, теллуриды, антимониды) растворяются тем лучше, чем больше доля ионности решетки (больше вклад ионных связей). Большинство сульфидных минералов ввиду их малой растворимости в неорганических реагентах перед выщелачиванием подвергают термической обработке (например, окислительному обжигу), после чего растворяют в растворах кислот, щелочей или аммиака.

Характерной особенностью сульфидных медных минералов является то, что растворимость их в кислотах тем выше, чем больше мольное соотношение  $Me : S$ . Например, халькозин ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) растворяется в сернокислых растворах лучше борнита ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), а борнит лучше ковеллина ( $\text{CuS}$ ) и халькопирита ( $\text{CuFeS}_2$ ). Что касается оксидов металлов, одни из них ( $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{FeO}$ ) растворимы, например в кислотах, а другие ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{UO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$ ) – нет. Карбонаты – смитсонит ( $\text{ZnCO}_3$ ), сидерит ( $\text{FeCO}_3$ ), кальцит ( $\text{CaCO}_3$ ) и другие минералы малорастворимы в воде, но хорошо растворяются в кислотах. Фосфаты, например монацит ( $\text{Ce,La,Nd,Th} \text{PO}_4$ ), содержащий РЗЭ, вскрываются только сильными кислотами и щелочами.

При кислотном выщелачивании силикатов (например, нефелина  $(\text{Na,K})\text{AlSiO}_4$  в азотнокислых растворах) возникают сложности с блокированием реакционной поверхности образующейся кремниевой кислотой, что не только тормозит растворение минералов, но и затрудняет последующие переделы (фильтрацию, сгущение, отстаивание пульпы).

Сказанное свидетельствует о том, что чрезвычайно трудно заранее предсказать, будет ли тот или иной минерал растворяться в выбранном растворителе и какой из них растворяется лучше. Пока лишь для воды можно, основываясь на многочисленных экспериментальных данных, проследить некоторые качественные закономерности растворения солей.

Для солей с одноименным ионом (катионом или анионом) растворимость в воде зависит от соотношения радиусов ионов: чем больше разница в размерах катиона и аниона, тем больше растворимость соли. Максимальная растворимость для солей типа  $MeA$  достигается

при  $r_k : r_a = 0,7$ , где  $r_k$  и  $r_a$  – радиусы ионов; для солей типа  $MeA_2$  – при  $r_k : r_a = 1,1$ ; для солей типа  $Me_2A$  – при  $r_k : r_a = 0,4 \dots 0,6$  (в зависимости от абсолютных значений радиусов).

Наименьшей растворимостью обладают соли типа  $MeA$  с минимальными и соли типа  $MeA_2$  и  $MeA$  с минимальными и максимальными радиусами обоих ионов.

Растворимость солей типа  $MeA_2$  при  $r_k > r_a$  значительно выше, а при  $r_k \approx r_a$  – значительно ниже растворимости солей типа  $MeA$ , имеющих те же радиусы ионов.

Используя приведенные закономерности, можно предположить, что растворимость соли  $CuCl$  в воде будет значительно выше растворимости  $CuI$ , так как разница в размерах радиусов ионов  $Cu^+$  (0,096 нм) и  $Cl^-$  (0,026 нм) выше разницы ионов  $Cu^+$  и  $I^-$  (0,050 нм). Соль  $CaF_2$  практически нерастворима, а  $CaCl_2$  хорошо растворима в воде, возможно, по той же причине, хотя разница в размерах ионов первой и второй соли невелика –  $\sim 0,1$  и  $\sim 0,07$  нм соответственно.

Подводя итог, следует отметить, что попытки прогнозировать растворимости твердых тел в воде, а тем более в водных растворах реагентов, неутешительны, хотя некоторые частные случаи можно так или иначе объяснить, например, допустив идею о радикальном механизме «простого» растворения солей в воде.

### **1.1.6. О радикальном механизме растворения**

Радикал – частица (ион, атом или молекула) с неспаренным электроном. Например, в молекуле  $NO$  атом азота имеет на  $p$ -подуровне второй оболочки 3 электрона, а атом кислорода – 2. При образовании молекулы  $NO$  один электрон на атоме азота остается неспаренным. В молекуле  $NO_2$  один электрон остается неспаренным на атоме кислорода, как и в частицах  $OH$ ,  $HO_2$  и ион-радикалах  $WO_4^-$ ,  $WO_4^{3-}$ . В органической химии все алкилы, имеющие общую формулу  $C_nH_{2n+1}$ , радикалы, так как один неспаренный электрон остается на атоме углерода.

Данное радикалу определение предполагает, что все окислительно-восстановительные процессы, в том числе электрохимические, идут по радикальному механизму, поскольку первичным актом в них являются реакции с переносом электрона. Кроме электрона в окислительно-восстановительных реакциях принимают участие другие радикальные частицы, например, продукты распада озона в щелочной

среде, продукты радиоллиза или сонолиза воды\* или растворенных в ней веществ.

Труднее представить радикальный механизм так называемого простого растворения ионных кристаллов в воде.

### **1.1.7. Растворение ионных кристаллов в воде**

Периодически предпринимаются попытки увязать данные по растворимости ионных солей с энтальпиями гидратации ионов, величинами их радиусов, энергиями решеток и энергиями Гиббса растворения [10–13]. Предложены соответствующие эмпирические уравнения, которые в ряде случаев удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Однако изложенные в цитируемых работах представления не позволяют объяснить почему, например, галогениды серебра, золота, одновалентных меди, ртути, индия, таллия малорастворимы. Не учитывая пока долю ионных или ковалентных связей в той или иной соли, рассмотрим один из вариантов объяснения наблюдаемых различий. Он основан на предположении о радикальном механизме растворения твердых тел в воде и в водных растворах неорганических реагентов.

В работе [14] высказано мнение, что растворение хлорида натрия в воде может идти через следующие стадии: адсорбция поляризованной молекулы воды на поверхности кристалла NaCl (99,35 кДж/моль); разрыв связи Н–ОН в молекуле воды (–494 кДж/моль); химические реакции  $\text{Cl} + \text{H} = \text{HCl}$  (431,65 кДж/моль),  $\text{Na} + \text{OH} = \text{NaOH}$  (390,9 кДж/моль); отрыв образующейся при нейтрализации кислоты щелочью молекулы NaCl от поверхности кристалла (–410,0 кДж/моль). Суммарный тепловой эффект процесса +1,95 кДж/моль свидетельствует о вероятности предложенной схемы. Она возможна лишь в том случае, если отказаться от общепринятых представлений о том, что одна группа поляризованных молекул воды подходит своими полюсами к иону хлора, а другая – своими минусами к иону натрия, после чего происходит ослабление взаимодействия между ионами  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  и они «выдергиваются» из кристалла при дополнительной гидратации (рис. 1.3, а). Этими представлениями трудно объяснить почему молекуле воды не расположиться так, как показано на рис. 1.3, б, что энергетически выгоднее. Для того чтобы растворение шло по варианту,

---

\* Радиоллиз – химические реакции, инициируемые радиоактивным излучением, фотолиз – фото-квантами, сонолиз – ультразвуком, электролиз – электрическим током, термолиз – температурным, а механолиз – механическим воздействием.

изображенному на рис. 1.3, б, необходимо выполнить главное условие – разорвать молекулу воды по связи Н–ОН. Очевидно, такой разрыв может произойти, если расстояние между атомами твердого тела будет достаточно велико, чтобы растянуть молекулу воды до разрыва, но не слишком велико, чтобы электростатического взаимодействия было недостаточно для этого. Сказанное согласуется с представлениями, изложенными в работах [12, 13], где прослеживается взаимосвязь между ионными радиусами в кристаллах щелочных металлов и их растворимостью. Однако, по-видимому, некорректно оперировать ионными радиусами при оценке растворимостей соединений с различной степенью ионности связей, различной структурой и координационным числом катиона (например, галогенидов натрия и цезия). Более подходящими для подобных оценок являются атомные радиусы.

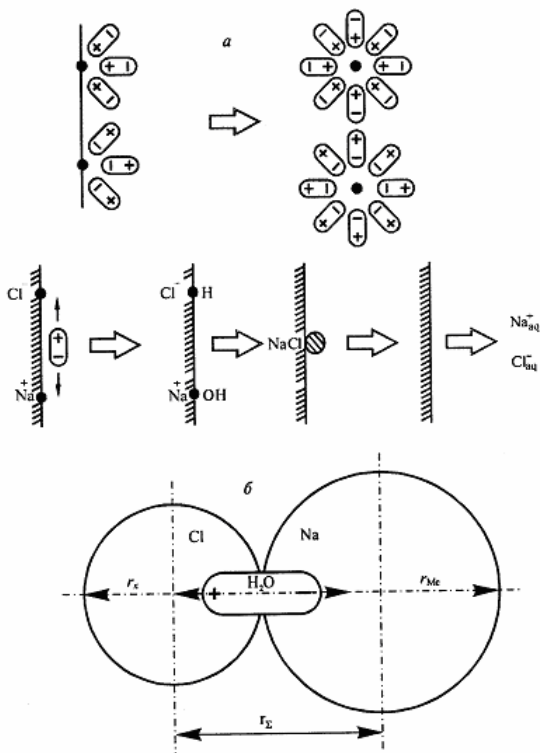


Рис. 1.3. Иллюстрация к взаимодействию NaCl и воды:  
 а – общепринятая модель; б – модель В.В. Капранова [14]



Из табл. 1.1 следует, что при некотором минимальном предельном расстоянии между атомами галогенида он плохо растворим в воде. Границу можно провести по галогенидам натрия, так как при растворении солей лития велика роль энергии гидратации, компенсирующая энергию, недостающую для разрыва молекулы воды.

Таблица 1.1

**Взаимосвязь растворимости и произведения растворимости галогенидов металлов первой группы со значениями сумм радиусов атомов [8]**

Галогенид	Сумма радиусов $\Sigma r$ , нм	Растворимость при 25 °С, г на 100 г [15]	Произведение растворимости $L$ при 25 °С [15]
AgCl	0,244	–	$10^{-9,75}$
AuCl	0,244	–	$10^{-11}$
CuCl	0,223	–	$10_{-7}$
LiCl	0,252	85,5	–
NaCl	0,285	36,1	–
KCl	0,327	36,6	–
RbCl	0,347	94,2	–
CsCl	0,365	190	–
AgBr	0,259	–	$10^{-13,3}$
AuBr	0,258	–	$10^{-14,2}$
CuBr	0,242	–	$10^{-8,2}$
LiBr	0,266	170	–
NaBr	0,297	94,6	–
KBr	0,341	68,1	–
RbBr	0,362	113	–
CsBr	0,380	123	–
AgI	0,278	–	$10^{-16,1}$
AuI	0,278	–	$10^{-22,3}$
CuI	0,261	–	$10^{-12}$
LiI	0,285	167	–
NaI	0,319	184	–
KI	0,361	148,6	–
RbI	0,381	169	–
CsI	0,399	86	–
LiF	0,223	0,13	–
NaF	0,257	4,28	–
KF	0,298	94,9	–
RbF	0,318	300	–
CsF	0,336	573	–

Итак, для хлоридов одновалентных металлов нижняя граница (минимальная сумма радиусов атомов, ниже которой галогенид плохо растворим в воде) соответствует 0,285 нм, для бромидов –

0,297 нм, для иодидов – 0,319 нм, для фторидов – 0,257 нм. В принципе это согласуется с элементарными представлениями об электростатическом взаимодействии единичных противоположно заряженных точечных зарядов: для того чтобы «расташить» их друг от друга такими же зарядами, нужно расположить их по обе стороны от первых двух на расстояние, по крайней мере превышающее сумму их радиусов (когда расстояние между «растаскивающими» ионами будет больше суммы радиусов «растаскиваемых» примерно в 3 раза). В рассматриваемом случае разрыв молекулы воды может произойти тогда, когда ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  будут отстоять друг от друга на расстоянии  $3 \cdot 0,097 \text{ нм} = 0,291 \text{ нм}$ , где 0,097 нм – расстояние между атомами кислорода и водорода в молекуле воды.

Верхняя граница (максимальная сумма радиусов атомов в галогениде, выше которой не происходит разрыва молекулы воды и растворимость соли мала), лежит, по-видимому, в области 0,4 нм. Это предположение основано на данных табл. 1.2.

Таблица 1.2

**Взаимосвязь растворимости и произведения растворимости сульфатов металлов второй группы со значениями сумм радиусов атомов**

Сульфат	Сумма радиусов $\sum r$ , нм	Растворимость при 25 °С, г на 100 г [15]	Произведение растворимости $L$ при 25 °С [15]
$\text{BeSO}_4$	0,341	41,2	–
$\text{ZnSO}_4$	0,363	58,0	–
$\text{CdSO}_4$	0,379	77,0	–
$\text{MgSO}_4$	0,390	200,0	–
$\text{CaSO}_4$	0,427	–	$10^{-4,74}$
$\text{SrSO}_4$	0,445	–	$10^{-6,21}$
$\text{BaSO}_4$	0,447	–	$10^{-9,96}$
$\text{RaSO}_4$	0,470	–	$10^{-10,4}$

Данные, приведенные в табл. 1.1 и 1.2, вне зависимости от того, как их объяснять, свидетельствуют об определенной взаимосвязи между геометрическим расположением атомов и ионов и растворимостью ионных солей.

Основываясь на этих данных, можно предположить, что хлорид франция ( $\sum r_{\text{ионов}} = 0,374 \text{ нм}$ ) должен хорошо растворяться в воде, а иодид – плохо ( $\sum r_{\text{ионов}} = 0,413 \text{ нм}$ ). Кроме того, приведенные данные позволяют заранее предсказать, что галогениды одновалентной ртути должны быть мало растворимы в воде, так как соответствующие значения сумм атомных радиусов для хлорида ртути 0,249, бромида –