

Закономерности изменения нетрадиционных термодинамических функции $\Delta_r G^0/n$ и $\Delta_f \bar{G}^0$ для минералов кобальта

Х.К. Оспанов^{1,2}, К.М. Смаилов^{1,2},
Е. Нұрұлы^{1,2*}

¹«Научно-технологический парк»
Казахского национального университета
имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан
²Казахский национальный университет
имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан
*E-mail: eldar_nuruly@mail.ru

В настоящей статье рассмотрен общий принцип прогнозирования различия реакционной способности минералов и растворителей в условиях их взаимодействия на границе раздела фаз твердое тело-жидкость для минералов кобальта в условиях переработки минерального сырья. Изложены представления о новых свойствах химического сродства, которые позволили осуществить прогноз выбора эффективности действия растворяющего реагента для вскрытия труднорастворимых минералов кобальта и прогноз последовательного прохождения конкурирующих реакции протекающих на границе фаз твердое тело-жидкость при переработке минерального сырья гидрохимическим методом на уровне электрона. Установлена неизвестная ранее закономерность изменения эффективности действия растворяющих реагентов и последовательность прохождения конкурирующих реакции, заключающаяся в том, что эффективность действия растворяющего реагента и последовательность прохождения последующих реакции закономерно меняется в зависимости от рассчитанного значения приведенного нового химического сродства ($\Delta_r G^0/n$). Практически предложено использование средней атомной энергии образования твердых веществ ($\Delta_f \bar{G}^0$) и рассчитанного значения приведенного нового химического сродства ($\Delta_r G^0/n$) для создания научных основ вскрытия минералов кобальта, содержащегося в минеральном сырье с наименьшими затратами времени.

Ключевые слова: средняя атомная энергия образования твердых веществ; рассчитанное значение приведенного нового химического сродства; классическое химическое сродство; стандартное значение энергии Гиббса химической реакции; минералы кобальта.

Кобальт минералдары үшін $\Delta_r G^0/n$ және $\Delta_f \bar{G}^0$ дәстүрлі емес термодинамикалық функцияларының өзгеру заңдылықтары

Х.К. Оспанов^{1,2}, К.М. Смаилов^{1,2},
Е. Нұрұлы^{1,2*}

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті «Ғылыми-технологиялық парк», Алматы, Қазақстан
²Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан
E-mail: eldar_nuruly@mail.ru

Осы мақалада минералдар мен еріткіштердің минералдық шикізатты қайта өңдеу жағдайында қатты дене-сұйықтық фазаларының бөліну шекарасында реакциялық қабілеттілігінің айырмашылығын болжаудың жалпы қағидалары қарастырылды. Кобальттың еритін минералдарын ашу үшін еритін реагенттің әсерінің тиімділігін таңдауды болжауды және қатты дене-сұйықтық фазалар шекарасында өтетін минералды шикізатты гидрохимиялық әдіспен электрон деңгейінде қайта өңдеу кезіндегі бәсекелес реакцияның дәйекті өтуін болжауды жүзеге асыруға мүмкіндік беретін химиялық ұқсастықтың жаңа қасиеттері туралы түсініктер баяндалған. Еріткіш реагенттердің әсер ету тиімділігінің өзгеруінің бұрын белгісіз заңдылықтары және бәсекелес реакциялардың өту реттілігі анықталды, ал ол өз кезегінде еріткіш реагенттің әсер ету тиімділігі және кейінгі реакцияның өту реттілігі келтірілген жаңа химиялық ұқсастықтың есептелген мәніне ($\Delta_r G^0/n$) байланысты заңды түрде өзгереді. Тәжірибелік тұрғыда ең аз уақыт шығынымен минералды шикізаттағы кобальт минералдарын ашудың ғылыми негіздерін құру үшін қатты заттар түзудің орташа атом энергиясын ($\Delta_f \bar{G}^0$) және келтірілген жаңа химиялық ұқсастықтың есептелген мәнін ($\Delta_r G^0/n$) пайдалану ұсынылды.

Түйін сөздер: қатты заттардың пайда болуының орташа атомдық энергиясы; келтірілген жаңа химиялық ұқсастықтың мәндері; классикалық химиялық ұқсастық; химиялық реакцияның Гиббс энергиясының стандартты мәні; кобальт минералдары.

Patterns of non-traditional thermodynamic functions $\Delta_r G^0/n$ and $\Delta_f \bar{G}^0$ changes for cobalt minerals

Kh.K. Ospanov^{1,2}, K.M. Smailov^{1,2},
Ye. Nuruly^{1,2*}

¹Al-Farabi Kazakh National University
«Science and Technology Park»,
Almaty, Kazakhstan
²Al-Farabi Kazakh National University,
Almaty, Kazakhstan
*E-mail: eldar_nuruly@mail.ru

This article considers general principle of predicting the difference in the reactivity of minerals and solvents in the conditions of their interaction at the interface between solid and liquid for cobalt minerals in the processing of mineral raw materials. The ideas of new properties of chemical affinity which allowed to carry out the forecast of a choice of efficiency of action of the dissolving reagent for opening of hardly soluble minerals of cobalt and the forecast of consecutive passing of the competing reaction proceeding on solid-liquid boundary at processing of mineral raw materials by a hydrochemical method at the level of an electron are stated. Previously unknown pattern of change the effectiveness of the solvent of the reagents and the sequence of passing a competing reaction was established, namely, that the effectiveness of the solvent of the reagent and the sequence of passing the subsequent reaction naturally varies with the calculated values given new chemical affinity ($\Delta_r G^0/n$). It is practically proposed to use the average atomic energy of the formation of solids $\Delta_f \bar{G}^0$ and calculated value of the new chemical affinity $\Delta_r G^0/n$ to create scientific basis for the opening of cobalt minerals contained in the mineral raw materials with the least time.

Keywords: average atomic energy of formation of solids; calculated value of the reduced chemical affinity; the classical chemical affinity; the standard value of the Gibbs energy of chemical reaction; cobalt minerals.



Закономерности изменения нетрадиционных термодинамических функции $\Delta_f G^0/n$ и $\Delta_f \overline{G}^0$ для минералов кобальта

Х.К. Оспанов^{1,2} , К.М. Смаилов^{1,2} , Е. Нурулы^{1,2*} 

¹«Научно-технологический парк» Казахского национального университета имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

²Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

*E-mail: eldar_nuruly@mail.ru

1. Введение

В настоящее время наиболее фундаментальной задачей в области физической химии является построение теории реакционной способности минералов (твердых веществ), растворителей и создание общих принципов прогнозирования скорости конкурирующих реакций с использованием нетрадиционного термодинамического подхода.

Следует особо отметить, что использование известных мольных термодинамических характеристик $\Delta_f G^0$, $\Delta_f H^0$, $\Delta_f S^0$, $\Delta_f \overline{G}^0$ не позволяет осуществить прогноз различия реакционной способности минералов, из-за того, что структурные единицы минералов включают в себя различные количества неодинаковых атомов и различные типы связи. Поэтому, сравнение энергии Гиббса образования в пределах однотипных соединений позволяет получить определенную информацию об их сравнительной реакционной способности только для простых веществ и то при условии одинаковой стехиометрии, например для твердых веществ типа: $ZnO > CdO > CuO > HgO$.

Многообразие процессов, используемых в гидрометаллургии, при обогащении руд, в химической технологии обусловило необходимость разработать общие принципы управления физико-химическими процессами с наименьшими затратами времени. Такая постановка вопроса связана с тем, что общая ситуация в области гидрохимического процесса, протекающего на границе раздела фаз (гидрометаллургия, обогащение руд, химическое обогащение, методы селективного растворения, геохимические процессы), такова, что до настоящего времени отсутствует количественная теория,

способная предсказать скорость даже элементарной химической реакции, также отсутствует общий принцип выбора растворителей в гидрометаллургии и флотореагентов в условиях флотации. Кроме того, невозможно ответить на вопрос (без проведения эксперимента), почему в одном растворителе одно вещество растворяется лучше, а в другом хуже.

В целом отсутствие ответов на такие вопросы приводит, в свою очередь, к затруднению выбора оптимальных условий извлечения ценных металлов при переработке минерального сырья. При разработке технологического процесса протекающего на границе раздела фаз твердое тело-жидкость оптимальные условия чаще всего находили методом подбора, не принимая во внимание в должной мере ни термодинамические свойства твердых тел, ни кинетику соответствующих процессов.

Для процессов, протекающих на границе раздела фаз в неравновесных условиях, необходим другой подход. Для исследования неравновесных процессов, протекающих на границе раздела фаз твердое тело – жидкость, использование ныне существующего, только эмпирического поиска условий протекания подобных химических процессов не всегда позволяет обосновать и оптимизировать рассматриваемые процессы [1-2].

Для ответа на вышеуказанные вопросы авторами использованы материалы двух научных открытий [3-4], в частности, новые термодинамические функции – средняя атомная энергия образования ($\Delta_f \overline{G}^0$ кДж/моль·атом на уровне атома) и приведенное значение нового химического сродства ($\Delta_f G^0/n$ кДж/моль на уровне электрона), позволяющие не только количественно прогнозировать последовательность прохождений реакций растворения минералов по отношению к данному растворяющему

реагенту, но и осуществить прогноз выбора эффективно действующих реагентов для вскрытия трудно растворимых минералов при переработке минерального сырья, а также они хорошо коррелируют со скоростью процессов [5]. В целом, авторами с использованием средней атомной энергии образования твердых веществ и приведенного значения нового химического сродства установлены ряд новых, важных положений, составляющих основу нового закона.

В нашем случае именно отнесение энергии Гиббса образования минерала к одному атому структурной единицы, как оказалось, представляет собой лучшее приближение к реальным условиям, чем та же величина, отнесенная ко всей структурной единице или брутто-формуле.

Таким образом, целью данного исследования является установление закономерности изменения термодинамических функций средней атомной энергии образования с изменением рассчитанного значения приведенного нового химического сродства для минералов кобальта.

2. Результаты и обсуждение

Общеизвестно, что многие твердые вещества имеют сложный состав, особенно природные минералы. Учитывая, что все природные минералы (а также многие твердые вещества) сильно различаются по составу, авторы сочли целесообразным использовать величины $\Delta_f G^0$, отнесенные к числу атомов, соответствующих простейшей формуле вещества, чтобы говорить о некотором «среднем» вкладе атомов, поскольку точный вклад каждого из них в значение $\Delta_f G^0$ неизвестен. Средняя атомная энергия образования твердых веществ рассчитывалась по формуле, предложенной в [6]:

$$-\Delta_f \overline{G^0} = -\frac{\Delta_f G^0}{n},$$

где « n » – число атомов (в брутто-формуле) в твердом веществе. В дальнейшем была использована величина $\Delta_f \overline{G^0}$, так называемая средняя атомная энергия образования минералов (кДж/моль·атом) [6].

Отсюда первое положение гласит, что «реакционная способность минерала зависит не только от природы составляющих атомов (правила аддитивности), но и от структурных единиц твердых веществ, которые включают в себя различные количества неодинаковых атомов и различные типы связи» [7]. В качестве основного объекта в первую очередь были изучены различия реакционной способности сульфидов в зависимости от величины $\Delta_f \overline{G^0}$, так как сульфиды, силикаты и оксиды являются важным сырьем в цветной металлургии и химической промышленности.

Далее был составлен термодинамический ряд последовательности растворения часто встречающихся в природе минералов различных металлов (в пределах однотипных веществ). В качестве примера рассмотрим сульфидные минералы.

На основании величин средней атомной энергии образования ($\Delta_f \overline{G^0}$) ранее [8] составлен термодинамический ряд по уменьшению реакционной способности часто встречающихся в природе сульфидных минералов: $\text{Cu}_2\text{S} \cdot 3\text{Ag}_2\text{S} > \text{AsS} > \text{As}_2\text{S}_3 > \text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Ag}_2\text{S} > \text{Cu}_2\text{S}_{(\text{ромб})} > 3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_3 > 3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3 > \text{Cu}_2\text{S}_{\text{гекс}} > \text{Ag}_2\text{S} > \text{Bi}_2\text{S}_3 > \text{Sb}_2\text{S}_3 > \text{Cu}_3\text{FeS}_3 > \text{FeAsS} > \text{CuS} > \text{CuFe}_2\text{S}_3 > \text{CuFeS}_2 > \text{PbS} > \text{FeS}_2 > \text{Re}_2\text{S}_7 > \text{ReS}_2 > \text{MoS}_2 > \text{ZnS}$. Так оказалось, что величины $\Delta_f \overline{G^0}$ (средние атомные энергии образования, выраженные в кДж/моль·атом) закономерно меняются при переходе от ялпаита к сфалериту. Для наглядной иллюстрации, подтверждающей правильность вышеприведенного составленного термодинамического ряда сульфидов, приводим таблицу 1. Как видно из таблицы, значения $\Delta_f \overline{G^0}$ изменяются не закономерно, а скачкообразно, поэтому $\Delta_f \overline{G^0}$ является непригодным для прогноза различия реакционной способности твердых веществ (минералов).

Анализ значений термодинамического ряда вышеприведенных величин $\Delta_f \overline{G^0}$ показывает, что реакционная способность сульфидов уменьшается в направлении от ялпаита к сфалериту, т.е. наблюдается рост абсолютных значений средней атомной энергии образования в ряду минералов-аналогов, что свидетельствует об уменьшении их реакционной способности (второе положение). Такой прогноз на основе сравнения $\Delta_f \overline{G^0}$ также проводился для оксидов, силикатов и других классов соединений [5, 11].

Справедливость таких прогнозов подтверждается экспериментальными данными по извлечению ионов металлов из твердой фазы в раствор, полученных (при прочих равных условиях) как авторами, так и другими исследователями для ряда сложных оксидов, силикатов, фосфатов и сульфидных минералов и для других классов соединений, а также, с кинетическими характеристиками [5, 11]. Для сравнительного изучения в настоящей работе приводятся данные о взаимодействии окисленных и сульфидных минералов меди и минералов кобальта в различных окислителях в солянокислой среде.

Величины $\Delta_f \overline{G^0}$ закономерно уменьшаются также при переходе от атакамита к элиту (таблица 2), от халькозина к халькопириту (таблица 3), от моддерита к линнеиту (минералы кобальта, таблицы 4-5), что хорошо согласуется с экспериментальными кинетическими данными [5, 11-12] при обработке с различными реагентами.

Обычно традиционным методом при выборе оптимальных условий избирательного растворения минералов является оценка степени растворения каждого минерала в каком-либо растворителе, в зависимости от различных факторов. Этот процесс достаточно трудоемкий.

Таблица 1 – Стандартные значения энергии Гиббса ($\Delta_f G^0$) и средние атомные энергии образования ($\Delta_f \overline{G^0}$) сульфидных минералов [8]

| Минерал | Формула вещества | $\Delta_f G^0$, кДж/моль | $-\Delta_f \overline{G^0}$, кДж/моль |
|--------------------|----------------------|---------------------------|---------------------------------------|
| Ялпаит | $Cu_2S_3Ag_2S^{***}$ | 181,8 | 15,1 |
| Реальгар | AsS^{**} | 35,1 | 17,5 |
| Аурипигмент | $As_2S_3^{***}$ | 95,4 | 19,1 |
| Штроммейерит | Cu_2SAg_2S | 122,0 | 20,3 |
| Халькозин (ромб.) | $Cu_2S(p)^*$ | 79,5 | 26,4 |
| Теннантит | $3Cu_2SAs_2S_3$ | 381,8 | 27,2 |
| Тетраэдрит | $3Cu_2SSb_2S_3$ | 392,5 | 28,0 |
| Халькозин (гекс.) | Cu_2S^{**} | 86,2 | 28,7 |
| Аргентит | Ag_2S^{**} | 87,9 | 29,3 |
| Висмутин | $Bi_2S_3^{**}$ | 153,1 | 30,6 |
| Антимонит | $Sb_2S_3^{**}$ | 156,1 | 31,2 |
| Борнит (I) | $Cu_3FeS_4^*$ | 322,3 | 32,2 |
| Борнит (II) | $Cu_3FeS_3^*$ | 236,3 | 33,7 |
| Арсенопирит | $FeAsS^{**}$ | 109,6 | 36,5 |
| Ковеллин | CuS^{**} | 76,2 | 38,6 |
| Кубанит | $CuFe_2S_3^*$ | 303,6 | 43,6 |
| Гептасульфид рения | $Re_2S_7^*$ | 395,0 | 43,8 |
| Халькопирит | $CuFeS_2^{**}$ | 178,7 | 44,7 |
| Галенит | PbS^{**} | 98,7 | 49,4 |
| Пирит | FeS_2^{**} | 162,8 | 54,4 |
| Дисульфид рения | ReS_2^{**} | 178,2 | 59,4 |
| Молибденит | MoS_2^{**} | 226,1 | 75,3 |
| Сфалер | ZnS^{**} | 203,8 | 101,8 |

***Значения $\Delta_f G^0$ заимствованы из работы Ф.А. Летников [9].

**Значения $\Delta_f G^0$ взяты из работы Г.Б. Наумов, Б.Н. Рыженко, И.Л. Ходаковский [10].

*Значения $\Delta_f G^0$ найдены II – методом сравнительного расчета из зависимости $\Delta_f G^0 = A\Delta H_f^0 + B$ (2.1).

В то же время, ряд, составленный на основе сравнения величины средней атомной энергии образования, позволяет качественно прогнозировать последовательность растворения минералов-аналогов в тех или других растворителях, не проводя трудоемких экспериментов [2].

Как показывают приведенные примеры (некоторые из многочисленных имеющихся) по сопоставлению опыта и прогноза (без проведения эксперимента), величины средней атомной энергии образования, в первом приближении, служат мерой оценки реакционной способности конкурирующих минералов по отношению к действию реагентов: по ним можно ориентировочно

предсказать последовательность перехода минералов в раствор при их обработке одинаковыми растворителями [7]. Следует отметить, что авторами ранее также выполнен качественный прогноз различия реакционной способности для минералов других металлов: меди, цинка, свинца, сурьмы, висмута, серебра, селена, теллура, вольфрама, молибдена, рения, бериллия, урана, алюминия, железа, магния и т.д., где их реакционная способность закономерно изменяется с изменением величины средней атомной энергии образования ($\Delta_f \overline{G^0}$) по отношению к данному реагенту (без проведения эксперимента). Впоследствии это подтверждено кинетическими характеристиками, а также при внедрении в производственных условиях [5, 11-12].

Также авторами использованы материалы другого научного открытия [4] для создания общих принципов прогнозирования выбора эффективно действующих реагентов для вскрытия труднорастворимых минералов при переработке минерального сырья и прогноза последовательного прохождения конкурирующих сложных реакций, протекающих на границе фаз твердое тело – жидкость, с использованием нетрадиционного термодинамического подхода.

В процессе растворения твердого вещества (минерала) в данном растворяющем реагенте, происходят два процесса: первый процесс – разрушение кристаллической решетки минерала под действием растворяющего реагента и второй процесс – освободившиеся свободные ионы металлов переходят из твердой фазы минералов в раствор, связываются с анионами, образуя соли, либо связываются с лигандами. Эти два процесса характеризуются энергиями взаимодействия минералов с растворяющим реагентом, в частности, суммарная энергия взаимодействия минерала с растворяющим реагентом состоит из двух энергий: первая – энергия разрушения кристаллической решетки минералов под действием растворяющего реагента $\Delta_r G_I^0$, и вторая – энергия связывания $\Delta_r G_I^0$ ионов, перешедших из твердой фазы в раствор анионами в виде соли или лигандами в виде комплексных соединений [5]. Следовательно, можно ожидать закономерное изменение энергии только в случае использования рассчитанного значения приведенного нового химического сродства ($\Delta_r G^0/n = \Delta_r G^0_1$) в условиях растворения минералов в различных растворяющих реагентах, если рассматриваемые реакции однотипны по химизму изучаемого процесса.

Поэтому для решения указанного вопроса авторами использованы уникальные свойства нового химического сродства ($\Delta_r G^0/n$) [4], в частности, для прогноза различия реакционной способности твердых веществ (минерала) по отношению к данному реагенту, для прогноза последовательности прохождения конкурирующих реакций (в пределах однотипных реакции), для прогноза эффективно действующих реагентов и для целенаправленного вскрытия (разложения) минералов (твердых веществ).

Иначе говоря, по величине $\Delta_f G^0/n$ можно судить о различии реакционной способности минералов без проведения эксперимента, как в случае с использованием средней атомной энергии образования твердых веществ (минералов). Сущность метода заключается в том, что в этом случае исследуется взаимодействие различных минералов по отношению только к одному растворяющему реагенту. Затем рассчитываются величины приведенного значения химического сродства ($\Delta_f G^0/n$) [13].

В качестве примера приведены результаты по изменению величины $\Delta_f G^0/n$ (таблицы 2-3) для окисленных и сульфидных минералов меди и для других минералов металлов [5], что однозначно указывает, ход последовательного изменения значения приведенного значения химического сродства $\Delta_f G^0/n$ и ход последовательного изменения средней атомной энергии образования минералов фактически совпадают (хотя их знаки противоположны).

Таблица 2 – Стандартное суммарное изменение энергии Гиббса химической реакции ($\Delta_r G^0$) и рассчитанные значения приведенного нового химического сродства ($\Delta_f G^0/n$) окисленных минералов меди в растворе ЭДТА, средняя атомная энергия их образования ($\Delta_f G^0$) и кинетические характеристики [5]

| Реакции | $-\Delta_r G^0$, кДж / моль реакции | $-\Delta_f G^0/n$, n-расход ЭДТА в расчете на 1 моль минерала | $-\Delta_f \overline{G^0}$, кДж/моль·атом | $W \cdot 10^{13}$ **, моль/см ² ·с ⁻¹ | Извлечение меди в % в 0,1 М ЭДТА |
|--|--|--|---|--|--|
| Атакамит $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2 + 4H_2Y^{2-} \rightarrow 4CuY^{2-} + 2Cl^- + 6H_2O + 2H^+$ | 607,0 | 151,7 | 74,5 | 691* | 91 |
| Брошантит $Cu_4(SO_4)(OH)_6 + 4H_2Y^{2-} \rightarrow 4CuY^{2-} + SO_4^{2-} + 6H_2O + 2H^+$ | 589,3 | 147,3 | 86,6 | 501* | 82 |
| Малахит $CuCl_2 \cdot Cu(OH)_2 + H_2Y^{2-} \rightarrow 2CuY^{2-} + CO_3^{2-} + 2H_2O + 2H^+$ | 228,3 | 114,1 | 90,0 | 410±50 | 71 |
| Азурит $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 + 3H_2Y^{2-} \rightarrow 3CuY^{2-} + 2CO_3^{2-} + 2H_2O + 4H^+$ | 283,0 | 94,0 | 95,4 | 340±20 | 67 |
| Хризоколла $CuSiO_3 \cdot H_2O + H_2Y^{2-} \rightarrow CuY^{2-} + SiO_2 \cdot H_2O + H_2O$ | 37,0 | 37,0 | 150,9 | 30±20 | 42 |
| Элит $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4 \cdot H_2O + 5H_2Y^{2-} \rightarrow 5CuY^{2-} + 2PO_4^{3-} + 5H_2O + 6H^+$ | -408,4 | -81,7 | 156,4 | 8,8±0,6 | 36 |

** Изучение степени извлечения меди из вышеперечисленных минералов меди приведены в 0,1 М ЭДТА. Навеска минералов 50 мг, объем раствора ЭДТА – 100 мл, крупность частиц минералов -150+200 меш, продолжительность опыта встряхивания на мешалке реакционной смеси 30 мин. твердое тело – жидкость.

* Значения W для всех рассматриваемых реакций определены в первые 5-10 мин. опыта на начальном участке кинетической кривой (в условиях почти отсутствия продуктов реакции) при фиксированной исходной концентрации реагентов.

Таблица 3 – Сравнительные рассчитанные значения приведенного химического сродства ($\Delta_f G^0/n$) и удельных скоростей окисления сульфидов меди окислителями (крупность частиц -150+200 меш, число опытов -6, $\alpha=6$, температура $25 \pm 0,2^\circ C$, продолжительность опыта 120-240 секунд и среднее значение атомной энергии их образования ($\Delta_f \overline{G^0}$))

| Сульфид | $-\Delta_f \overline{G^0}$, кДж/моль·атом | Окислитель | | | | | |
|----------------------------------|---|---------------------------------|------------------------------|---------------------------------|------------------------------|---------------------------------|------------------------------|
| | | FeCl ₃ | | NaNO ₂ | | Ca(OCl) ₂ | |
| | | $-\Delta_f G^0/n$, кДж/моль | W, моль/м ² ·с | $-\Delta_f G^0/n$, кДж/моль | W, моль/м ² ·с | $-\Delta_f G^0/n$, кДж/моль | W, моль/м ² ·с |
| Cu ₂ S(p) | 26,4 | 53,2 | $8,5 \cdot 10^{-10}$ | 87,6 | $1,42 \cdot 10^{-9}$ | 487 | $25,3 \cdot 10^{-4}$ |
| Cu ₃ FeS ₄ | 32,2 | 19,6 | $5,4 \cdot 10^{-11}$ | 49,8 | $0,57 \cdot 10^{-10}$ | 469 | $15,2 \cdot 10^{-4}$ |
| Cu ₃ FeS ₃ | 33,7 | 18,5 | $5,0 \cdot 10^{-11}$ | 27,4 | $0,42 \cdot 10^{-10}$ | 457 | $13,5 \cdot 10^{-4}$ |
| CuS | 38,6 | 16,7 | $4,7 \cdot 10^{-12}$ | 18,8 | $0,19 \cdot 10^{-11}$ | 377 | $10,1 \cdot 10^{-4}$ |
| CuFeS ₂ | 44,7 | 3,6 | $3,3 \cdot 10^{-13}$ | 5,8 | $0,09 \cdot 10^{-12}$ | 80,5 | $7,90 \cdot 10^{-4}$ |

В качестве примера можно привести данные из таблицы 3, где значения $\Delta_r G^0/n$ в горизонтальном положении при переходе от хлорида железа до гипохлорита кальция будут меняться тем сильнее (более отрицательнее), чем выше реакционная способность эффективно действующих реагентов. Следовательно, интенсивность окисления халькопирита сильно возрастает при переходе от хлорида железа к гипохлориту кальция. Иными словами, если судить по величинам приведенного значения химического сродства ($\Delta_r G^0/n$), наиболее эффективным окислителем для халькопирита является гипохлорит кальция. Таким образом, показано, что в системе окислитель $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ - NaNO_2 - FeCl_3 – сульфид меди – вода при сравнении удельных скоростей реакционная способность исследованных сульфидов уменьшается в ряду: $\text{Cu}_2\text{S} > \text{Cu}_3\text{FeS}_4 > \text{Cu}_3\text{FeS}_3 > \text{CuS} > \text{CuFeS}_2$.

Следовательно, различия реакционной способности твердых веществ (минералов) в каком-либо в данном растворителе также можно прогнозировать по изменениям величины рассчитанного значения приведенного нового химического сродства ($\Delta_r G^0/n$).

В настоящей работе большой интерес представляло исследование характера взаимодействия минералов кобальта в тех же окислителях с целью обнаружения соответствия между $\Delta_r G^0/n$ и $\Delta_f \overline{G}^0$, как в случае изучения окисленных и сульфидных минералов меди в окислителях в солянокислой среде.

Рассмотрим, например, данные рассчитанного значения приведенного нового химического сродства ($\Delta_r G^0/n$) для минералов кобальта (таблицы 4-5). Как видно из этих данных, фактически по величине $\Delta_r G^0/n$ наблюдается аналогичное понижение реакционной способности в ряду указанных минералов кобальта и для сравнительного изучения приводятся результаты изучения окисленных и сульфидных минералов меди (таблицы 2-3) как в случае при сопоставлении средней атомной энергии образования.

Как видно из таблиц 4-5, где представлены результаты термодинамического анализа изменения рассчитанного значения приведенного нового химического сродства ($\Delta_r G^0/n$), полученного при взаимодействии минералов кобальта в указанных окислителях, авторами впервые показаны закономерные изменения $\Delta_r G^0/n$ с изменением величин средней атомной энергии образования минералов кобальта. В то время значения $-\Delta_r G^0/n$ и $-\Delta_f \overline{G}^0$ в вертикальном положении для минералов кобальта (таблица 5) от $\text{CoAs} > \text{CoAsS} > \text{CoAs}_2$ реакционной способности (несмотря на разные их значения) в ряду выше приведенных падает и наблюдается закономерное изменение $-\Delta_r G^0/n$ с изменением $-\Delta_f \overline{G}^0$. Следовательно, чем сильнее будет меняться в сторону отрицательных значений $-\Delta_r G^0/n$ окислителей при переходе от NaNO_2 до KMnO_4 , тем будет выше реакционная способность эффективно действующих реагентов.

Таблица 4 – Изменение энергии Гиббса ($\Delta_r G^0$) химической реакции окисления минералов кобальта и их рассчитанного значения приведенного химического сродства ($\Delta_r G^0/n$) и средние атомные энергии их образования ($\Delta_f \overline{G}^0$) минералов кобальта (составлена авторами)

| № | Реакции | $-\Delta_r G^0$ кДж/моль | $-\Delta_r G^0/n$ кДж/моль | $-\Delta_f \overline{G}^0$, кДж/моль·атом |
|--|--|-----------------------------|-------------------------------|---|
| Хлорноватая кислота (HClO) | | | | |
| 1 | $\text{CoAs} + 3\text{HClO} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{CoCl}_3$ | 590,2 | n=3; 196,8 | 24,6 |
| 2 | $\text{CoAsS} + 4\text{HClO} + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{CoCl}_3 + \text{S}^0 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$ | 622,8 | n=4; 155,9 | 26,3 |
| 3 | $\text{CoAs}_2 + 6\text{HClO} \rightarrow 2\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{CoCl}_3 + 1,5\text{Cl}_2$ | 856,9 | n=6; 142,9 | 32,1 |
| Гипохлорид кальция (Ca(OCl) ₂) | | | | |
| 1 | $2\text{CoAs} + 3\text{Ca}(\text{OCl})_2 + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{H}_3\text{AsO}_3 + 2\text{CoCl}_3 + 3\text{CaCl}_2$ | 1180,4 | n=1,5; 787,0 | 24,6 |
| 2 | $\text{CoAsS} + 2\text{Ca}(\text{OCl})_2 + 5\text{HCl} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{CoCl}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 + 2\text{CaCl}_2 + \text{S}^0$ | 622,8 | n=2; 311,4 | 26,3 |
| 3 | $\text{CoAs}_2 + 3\text{Ca}(\text{OCl})_2 + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{CoCl}_3 + 1,5\text{Cl}_2 + 3\text{CaCl}_2$ | 856,9 | n=3; 285,4 | 32,1 |
| Нитрит натрия (NaNO ₂) | | | | |
| 1 | $\text{CoAs} + 6\text{NaNO}_2 + 9\text{HCl} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3 + 6\text{NO} + 6\text{NaCl} + \text{CoCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ | 476,9 | n=6; 79,4 | 24,6 |
| 2 | $\text{CoAsS} + 8\text{NaNO}_2 + 13\text{HCl} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3 + 8\text{NO} + 8\text{NaCl} + \text{CoCl}_3 + 5\text{H}_2\text{O} + \text{S}^0 + \text{Cl}_2$ | 471,5 | n=8; 64,3 | 26,3 |
| 3 | $\text{CoAs}_2 + 12\text{NaNO}_2 + 18\text{HCl} \rightarrow 2\text{H}_3\text{AsO}_3 + 12\text{NO} + 12\text{NaCl} + \text{CoCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O} + 1,5\text{Cl}_2$ | 629,9 | n=12; 52,6 | 32,1 |
| Пероксид водорода (H ₂ O ₂) | | | | |
| 1 | $\text{CoAs} + 3\text{H}_2\text{O}_2 + 3\text{HCl} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{CoCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ | 616,5 | n=3; 205,6 | 24,6 |
| 2 | $\text{CoAsS} + 4\text{H}_2\text{O}_2 + 5\text{HCl} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{CoCl}_3 + 5\text{H}_2\text{O} + \text{S}^0 + \text{Cl}_2$ | 629,9 | n=4; 157,5 | 26,3 |
| 3 | $\text{CoAs}_2 + 6\text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{CoCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O} + 1,5\text{Cl}_2$ | 909,1 | n=6; 151,7 | 32,1 |

Таблица 5 – Сравнительные рассчитанные значения приведенного химического сродства ($\Delta_r G^0/n$) в различных окислителях и средние атомные энергии их образования ($\Delta_f G^0$) минералов кобальта (составлена авторами)

| Сульфид | $-\Delta_f \bar{G}^0$, кДж/моль·атом | Окислители | | | |
|-------------------|--|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| | | NaNO ₂ | HClO | Ca(OCl) ₂ | KMnO ₄ |
| | | $-\Delta_r G^0/n$, кДж/моль | $-\Delta_r G^0/n$, кДж/моль | $-\Delta_r G^0/n$, кДж/моль | $-\Delta_r G^0/n$, кДж/моль |
| CoAs | 24,6 | 19,0 | 47,1 | 108,8 | 480,0 |
| CoAsS | 26,3 | 13,4 | 37,3 | 74,5 | 357,4 |
| CoAs ₂ | 32,1 | 12,6 | 37,1 | 68,0 | 320,6 |

Как видно из таблицы 5, в горизонтальном положении величины отрицательных значений приведенного нового химического сродства увеличиваются при переходе окислителей от $\text{NaNO}_2 < \text{HClO} < \text{Ca(OCl)}_2 < \text{KMnO}_4$ для всех изученных минералов арсенида кобальта.

Также из данной таблицы наблюдается закономерное увеличение химической активности окислителей в зависимости от величины $-\Delta_r G^0/n$. При этом силу окислителей можно расположить в следующий термодинамический ряд: $\text{NaNO}_2 < \text{HClO} < \text{Ca(OCl)}_2 < \text{KMnO}_4$. В то же время в вертикальном положении в ряду минералов кобальта $\text{CoAs} > \text{CoAsS} > \text{CoAs}_2$ составленная реакционная способность на основе сопоставления средней атомной энергии их образования ($\Delta_f G^0$) согласуется с ходом изменения величины рассчитанного значения приведенного нового химического сродства ($\Delta_r G^0/n$).

Таким образом, из таблиц 4-5, наблюдается закономерное изменение величины $\Delta_f G^0$ с изменением значения $\Delta_r G^0/n$.

Если судить по величинам $\Delta_r G^0/n$ при случае вскрытия только одного минерала кобальта в различных окислителях наиболее эффективными окислителями (реагентами) являются $\text{NaNO}_2 < \text{HClO} < \text{Ca(OCl)}_2 < \text{KMnO}_4$. В этом случае изменение рассчитанного значения приведенного нового химического сродства (энергия разрушения кристаллической решетки минералов) $\Delta_r G^0/n$ зависит только от природы окислителей.

Из вышесказанного особо можно определить место и роль энергии разрушения кристаллической решетки минералов кобальта $-\Delta_r G^0/n$ для оценки последовательного прохождения конкурирующих реакций и о различии реакционной способности минералов кобальта при переходе от CoAs до CoAs₂.

Таким образом, критерием верности разработанных принципов прогнозирования последовательности растворения вышеуказанных окисленных и сульфидов меди (таблицы 2-3), а также минералов кобальта (таблицы 4-5), предложенных на основе прогноза выявленных термодинамических и кинетических закономерностей, служит и в этом случае эксперимент. Так оказалось, что величина рассчитанного значения приведенного химического сродства ($\Delta_r G^0/n$) закономерно меняется при переходе от моддерита (CoAs) к сафлориту (CoAs₂)

(таблицы 4-5), для минералов кобальта как в случае для других классов соединений, например, от атакамита к элиту и от халькозина к халькопириту (таблицы 2-3) [5, 11-12] аналогично ходу закономерного изменения средней атомной энергии образования.

Из этого можно заключить, что термодинамические характеристики реакций взаимодействия различных минералов по отношению к данному растворителю находятся в зависимости от исходных термодинамических функций твердого вещества, в данном случае от величины средней атомной энергии образования минералов (в пределах сходных веществ). Поскольку между $\Delta_f G^0$ и $\Delta_r G^0/n$ (таблицы 2-5) наблюдается соответствие по аналогии с работами [5, 11-12], можно с уверенностью предсказать последовательность протекания процессов окислительного растворения других неизученных минералов в растворах окислителей в солянокислой среде без проведения эксперимента на основании величин $\Delta_f G^0$.

3. Заключение

Выявлено закономерное изменение средней атомной энергии образования и последовательность прохождения конкурирующих процессов окислительного растворения минералов кобальта $\Delta_r G^0/n$. По аналогии с другими минералами. Иными словами, ход изменения средней атомной энергии образования и ход изменения величин нового химического сродства совпадают. Таким образом, на примере минералов кобальта авторами подтверждена правомерность сопоставимости термодинамических процессов образования и растворения (окисления) в пределах однотипных реакций.

Благодарности

Работа была выполнена за счет грантового финансирования научных исследований Министерства образования и науки Республики Казахстан по теме: № AP05133745 «Разработка рентабельной экологически чистой технологии совместного и раздельного селективного извлечения кобальта и никеля из кобальт-никельсодержащего сырья Казахстана» (2018-2020 гг.).

Список литературы

- 1 Оспанов Х.К. Теории управления физико-химическими процессами, протекающими на границе раздела твердое тело-жидкость и перспективы ее использования // Вестник КазНУ. Серия химическая. – 2012. – №1(65). – С.340-353.
- 2 Оспанов Х.К., Жусупова А.К., Келимбетов Т., Махамбетова А.Б., Айсариева Г.Б. Обоснование последовательности растворения минералов кобальта и никеля нетрадиционным термодинамическим методом // Вестник КазНУ. Серия химическая. – 2016. – №1(81). – С.40-48
- 3 Диплом №238 на открытие: Закономерность изменения скорости растворения труднорастворимых минералов в комплексообразующих растворах и окислительных средах / Оспанов Х.К., серебряная медаль // Сборник кратких описаний научных открытий, научных гипотез «Научные открытия» – 2003 г. – М., 2004. – Вып.2. – С.34-37.
- 4 Диплом № 373 на открытие: Закономерность изменений эффективности действия растворяющих реагентов и последовательности прохождения конкурирующих реакций, протекающих на границе раздела твердое тело-жидкость / Оспанов Х.К., золотая медаль // Сборник кратких описаний научных открытий, научных идей, научных гипотез. «Научные открытия» – 2009 г. – М., 2009. – Вып.2. – С.33-40.
- 5 Оспанов Х.К. Общие принципы прогнозирования различия реакционной способности минералов и «растворителей» в условиях переработки минерального сырья (по материалам трех международных научных открытий): учебное пособие. – Алматы: BTS paper, 2012. – 368 с.
- 6 Оспанов Х.К. Физико-химические основы избирательного растворения минералов. – М.: Недра, 1993. – 175 с.
- 7 Оспанов Х.К. Средняя атомная энергия Гиббса – уникальная термодинамическая величина // Вестник КазНУ. Серия химическая. – 2011. – №1. – С.246-255.
- 8 Оспанов Х.К. Теория управления физико-химических процессов на границе раздела фаз твердое тело-жидкость и перспективы ее использования. – Алматы: Комплекс, 2004. – 126 с.
- 9 Летников Ф.А. Изобарные потенциалы образования минералов (химическое сродство) и применение их в геохимии. – М.: Недра, 1965. – 114 с.
- 10 Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. Для геологов. – М.: Атомиздат, 1971 г. – 240 с.
- 11 Ospanov Kh.K. Theory of controlling a physical-chemical process at the solid-liquid interface. – London: Flint River, 2004. – 128 p.
- 12 Ospanov Kh.K. General principles of prediction of differences in reactivity of minerals and solvents in the conditions of processing of mineral raw materials (on the basis of the materials of four international discoveries): monograph / translation Izbasarova A.R., Yermekov A., Doctor Jon Peters. – Almaty: Kazakh University, 2015. – 410 p.
- 13 Оспанов. Х.К. О новых свойствах химического сродства // Вестник КазНУ. Серия химическая. – 2010. – №2(59). – С. 138-145.

References

- 1 Ospanov KK (2012) Chemical Bulletin of Kazakh National University 1:340-353. (In Russian). https://doi.org/10.15328/chemb_2012_1
- 2 Ospanov KK, Zhusupova AK, Kelimbetov T, Makhambetova AB, Aisariyeva GB (2016) Chemical Bulletin of Kazakh National University 1:40-48. (In Russian) <http://doi.org/10.15328/cb684>
- 3 Ospanov KK (2004) Diploma No 238 on the discovery “Regularity of changes in the rate of dissolution of poorly soluble minerals in complexing solutions and oxidizing media” [Zakonomernost' izmeneniya skorosti rastvoreniya trudnorastvorimyh mineralov v kompleksoobrazuyushchih rastvorah i okislitel'nyh sredah], silver medal. Collection of brief descriptions of scientific discoveries, scientific hypotheses “Scientific discoveries” 2:34-37. (In Russian)
- 4 Ospanov KK (2009) Diploma No 373 on the discovery “Regularity of changes of the efficiency of solvent reagents and sequence of competing reactions occurring at the interface solid and liquid” [Zakonomernost' izmenenij ehffektivnosti dejstviya rastvoryayushchih reagentov i posledovatel'nosti prohozhdeniya konkuriruyushchih reakcij, protekayushchih na granice razdela tverdoe telo-zhidkost'], gold medal. Collection of brief descriptions of scientific discoveries, scientific hypotheses “Scientific discoveries” 2:33-40. (In Russian)
- 5 Ospanov KK (2012) General principles of prediction of differences in reactivity of minerals and solvents in the conditions of processing of mineral raw materials (on the basis of the materials of three international discoveries) [Obshchie principy prognozirovaniya razlichiya reakcionnoj sposobnosti mineralov i «rastvoritelej» v usloviyah pererabotki mineral'nogo syr'ya (po materialam trekh mezhdunarodnyh nauchnyh otkrytij)]. BTS paper, Almaty, Kazakhstan. 368 p. (In Russian). ISBN 978-601-247-237-0
- 6 Ospanov KK (1993) Physico-chemical bases of selective dissolution of minerals [Fiziko-himicheskie osnovy izbiratel'nogo rastvoreniya mineralov]. Nedra, Moscow, Russia. (In Russian). ISBN 5-247-03046-X

- 7 Ospanov KK (2011) Chemical Bulletin of Kazakh National University 1:246-255. (In Russian). https://doi.org/10.15328/chemb_2011_1
- 8 Ospanov KK (2004) Theory of control of physical and chemical processes at the interface of solid and liquid phases and prospects of its use [Teoriya upravleniya fiziko-himicheskikh processov na granice razdela faz tverdoe telo-zhidkost' i perspektivy ee ispol'zovaniya]. Kompleks, Almaty, Kazakhstan. (In Russian)
- 9 Letnikov FA (1965) Isobaric potentials of mineral formation (chemical affinity) and their application in Geochemistry [Izobarnye potencialy obrazovaniya mineralov (himicheskoe srodstvo) i primeneniye ih v geohimii]. Nedra, Moscow, Russia. (In Russian)
- 10 Naumov GB, Ryzhenko BN, Khodakovskiy IL (1971) Handbook of thermodynamic quantities. For geologists [Spravochnik termodinamicheskikh velichin. Dlya geologov]. Atomizdat, Moscow, Russia. (In Russian)
- 11 Ospanov KK (2004) Theory of controlling a physical-chemical process at the solid-liquid interface. Flint River, London, UK. ISBN 1-871489-24-5
- 12 Ospanov KK (2015) General principles of prediction of differences in reactivity of minerals and solvents in the conditions of processing of mineral raw materials (on the basis of the materials of four international discoveries). Kazakh University, Almaty, Kazakhstan. ISBN 978-601-04-1368-9
- 13 Ospanov KK (2010) Chemical Bulletin of Kazakh National University 2:138-145. (In Russian)