

Обоснование последовательности растворения минералов кобальта и никеля нетрадиционным термодинамическим методом

Оспанов Х.К. *, Жусупова А.К.,
Келимбетов Т., Махамбетова А.Б.,
Айсариева Г.Б.

Центр физико-химических методов
исследований и анализа,
г. Алматы, Казахстан

*E-mail: habibulla.ospanov_10_10@mail.ru

В статье даны прогнозы различия реакционной способности минералов кобальта и никеля и выбор эффективно действующих реагентов для вскрытия минералов кобальта и никеля из кобальт-никель содержащего сырья с использованием нетрадиционного термодинамического метода, в частности, средней атомной энергии образования минералов $\Delta_f G^\circ$ и приведенного рассчитанного значения нового химического сродства $\Delta_r G^\circ/n$. Результаты этих исследований позволяют осуществить выбор оптимальных условий растворения минералов кобальта и никеля с наименьшими затратами времени.

Ключевые слова: средняя атомная энергия образования минералов $\Delta_f G^\circ$; приведенное рассчитанное значение нового химического сродства $\Delta_r G^\circ/n$.

Кобальт және никел минералдарының бірте-бірте ерулерің традиционал емес термодинамика әдісі бойынша көрсетілген

Оспанов Х.К. *, Жусупова А.К.,
Келимбетов Т., Махамбетова А.Б.,
Айсариева Г.Б.

Физико-химиялық зерттеу және талдау
әдістері орталығы,
Алматы қ., Қазақстан

*E-mail: habibulla.ospanov_10_10@mail.ru

Көрсетілген қысқаша шолуда кобальт және никел минералдарының берілген реагент бойынша орташа түзулу атомдық энергиялары негізінде тәжірибе жасамайақ минералдардың реакциялық қабілеттерін салыстыру мүмкіндіктері көрсетілген және жаңа химиялық ұқсастық арқылы минералдарды ерітуде тиімді еріткіштерді аз уақыт ішінде табу әдісі көрсетілген.

Түйін сөздер: орташа түзулу атомдық энергиясы; жаңа химиялық ұқсастық.

Justification sequence dissolution of cobalt and nickel mineral by unconventional thermodynamic method

Ospanov Kh. *, Zhusupova A. K.,
Kelimbetov T., Makhambetova A. B.,
Aysariyeva G. B.

Center of Physical-Chemical Methods of
Research and Analysis,
Almaty, Kazakhstan

*E-mail: habibulla.ospanov_10_10@mail.ru

The article shows the forecasts of different reactivity of the mineral cobalt and nickel and the choice of effective reagents for opening minerals cobalt and nickel, copper and other metals from cobalt-nickel containing raw materials using unconventional thermodynamic method, in particular, the average atomic formation energy of minerals $\Delta_f G^\circ$ and the reduced value of new chemical affinity of reaction oxidation $\Delta_r G^\circ/n$. These studies allow to choose of the optimal conditions for the dissolution of minerals cobalt and nickel with the least expenditure of time.

Keywords: average atomic formation energy of minerals; the reduced value of new chemical affinity of reaction oxidation $\Delta_r G^\circ/n$.



Обоснование последовательности растворения минералов кобальта и никеля нетрадиционным термодинамическим методом

Оспанов Х.К.* , Жусупова А.К., Келимбетов Т., Махамбетова А.Б., Айсариева Г.Б.

Центр физико-химических методов исследований и анализа, г. Алматы, Казахстан

*E-mail: Habibulla.Ospanov_10_10@mail.ru

1. Введение

В настоящее время переработка кобальт-никель содержащего сырья включает многостадийные процессы. Вначале производят обжиг пирометаллургическим методом, затем огарки либо растворяют в серной кислоте, либо для выщелачивания кобальт-никель содержащего сырья используют автоклавное выщелачивание аммиаком, что является затратным и сложным в исполнении. Это, в первую очередь, связано с отсутствием единой теории управления физико-химическим процессом в условиях переработки минерального сырья и научно-обоснованного подхода для подбора эффективно действующих реагентов к тому или иному виду сырья.

Проблемы физико-химических основ гидрохимических процессов, гидрометаллургии, обогащения руд, химической технологии, геохимических процессов, химического обогащения, протекающих на границе раздела фаз твердое тело-жидкость, по существу, основываются на законах химической термодинамики и кинетики. Однако классическая термодинамика и формальная кинетика не пригодны для процессов, протекающих в неравновесных условиях [1].

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.

В работах [1-5] показано, что 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 обоснованно.

Однако поиски новых методов и технологий методом проб и ошибок, в основном, уже дело прошлого. В настоящее время для этого необходима глубокая научно-техническая и экологическая проработка соответствующей проблемы, в особенности, в области гидрохимического сложного процесса, протекающего на границе фаз твердое тело-жидкость.

Экспериментальному исследованию условий осуществления неравновесных конкурирующих реакций должно предшествовать их теоретическое изучение, которое позволило бы, во-первых, осуществить прогноз различия реакционной способности минералов (твердых веществ), и, во-вторых, осуществить прогноз выбора эффективно действующих реагентов для вскрытия труднорастворимых минералов кобальта и никеля с наименьшими затратами времени.

2. Результаты и обсуждение

Прогноз различия реакционной способности минералов кобальта и никеля на основе сравнения средней атомной энергии образования ($\Delta_f G^\circ$) кДж/(моль·атом)

Для решения данной проблемы были предложены новые термодинамические функции - средняя атомная энергия образования ($\Delta_f G^\circ$), выраженная в кДж/(моль·атом), и новое химическое средство $\Delta_f G^\circ/n$ [1-5]. Эти нетрадиционные термодинамические функции позволяют не только количественно прогнозировать последовательность прохождений конкурирующих реакций растворения минералов по отношению к данному растворяющему

реагенту, т.е. прогнозировать различия реакционной способности минералов (в ряду сходных веществ), но и осуществлять выбор эффективно действующих реагентов для вскрытия труднорастворимых минералов без проведения эксперимента. С использованием средней атомной энергии образования установлены многие ранее неизвестные закономерности с различными кинетическими и физико-химическими характеристиками, не характерные для других термодинамических величин. Это подчеркивает уникальные отличительные свойства вновь введенной термодинамической величины – средней атомной энергии образования минералов. В настоящей работе использованы общие принципы прогнозирования различия реакционной способности твердых веществ (минералов), разработанные в [1-5].

Прогнозы опираются на теоретические оценки влияния основных факторов, определяющих направление и скорости протекания соответствующих реакций [1-5].

Различия в реакционной способности минералов кобальта и никеля по отношению к конкретному реагенту-растворителю можно проанализировать с учетом физико-химических свойств как самих минералов, так и реагентов - растворителей. 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 [1] сочли целесообразным пользоваться величинами $\Delta_f G^\circ$, отнесенными к числу атомов, соответствующих простейшей формуле, чтобы говорить о некотором «среднем» вкладе атомов, поскольку точный вклад каждого из них в значение $\Delta_f G^\circ$ неизвестен. Средняя атомная энергия образования твердых веществ рассчитывалась по формуле, предложенной [1]:

$$-\Delta_f \bar{G}^\circ = -\frac{\Delta_f G^\circ}{n},$$

Таблица 1 – Стандартные значения энергии образования ($\Delta_f \bar{G}^\circ$) и среднеатомные энергии образования ($\Delta_f G^\circ$) сульфидных минералов кобальта

Минералы	Формула вещества	$-\Delta_f \bar{G}^\circ$, ккал/моль	Количество атомов в структурной единице, n	$-\Delta_f G^\circ$, ккал/моль-атом
Моддерит	CoAs [6]	11,8±1,0	2	5,9
Кобальтин	CoAsS* [7]	18,93	3	6,31
Саффорит	CoAs ₂ [6]	23,1±1,0	3	7,36
Джайпурит	CoS [6]	20,2	2	10,1
Катъерит	CoS ₂ [6]	32,8±1,0	3	10,93
Линнеит	Co ₃ S ₄ [6]	77,3±1,0	7	11,04

*Примечание: Стандартные значения энергии образования кобальтина взяты из работы Ф.А. Летникова «Изобарные потенциалы образования минералов (химическое сродство) и применение их в геохимии».- М.: Недра, 1965.- С. 13. Остальные значения энергии Гиббса образования минералов взяты из работы Г.Б.Наумова, Б.Н. Рыженко, И.Л. Ходоковского «Справочник термодинамических величин».- М.: Атомиздат, 1971.

где n – число атомов (в брутто-формуле) в твердом веществе. В качестве основного объекта впервые представлены различия реакционной способности минералов кобальта и никеля в зависимости от величины $\Delta_f \bar{G}^\circ$ и составлен новый термодинамический ряд последовательности растворения часто встречающихся в природе минералов кобальта и никеля (в пределах однотипных веществ) по отношению к данному реагенту (таблицы 1-4).

На основании сравнения величин средней атомной энергии образования минералов кобальта, приведенных в таблице 1, впервые составлен термодинамический ряд, позволяющий осуществить прогноз их последовательного растворения (различия их реакционной способности) по отношению к данному реагенту в пределах сходных веществ. Различие реакционной способности, в соответствии с таблицей 1, можно расположить в следующий ряд: CoAs>CoAsS>CoAs₂>CoS>CoS₂>Co₃S₄.

Как видно из таблицы 1, величины средней атомной энергии образования закономерно изменяются при переходе от моддерита до линнеита. Из этого следует уменьшение реакционной способности указанных минералов кобальта в направлении от моддерита к линнеиту. Так, сопоставление термодинамических свойств на основе сравнения их средней атомной энергии образования в вышеуказанных минералах кобальта позволяет предположить, что моддерит обладает наибольшей реакционной способностью к действию растворяющих реагентов, поскольку, него значение средней атомной энергии образования $\Delta_f \bar{G}^\circ$ (ккал/моль-атом) намного меньше, чем у нижележащих минералов кобальта (таблица 1). Из этого вытекает, что для полного перевода кобальта из твердой фазы моддерита в раствор при обработке соответствующим растворяющим реагентом при прочих равных условиях затрачивается меньше энергии. Иначе говоря, взаимодействие моддерита с растворяющим реагентом должно идти намного легче, чем у нижележащих минералов кобальта (таблица 1).

По абсолютной величине по значениям средней атомной энергии образования минералов кобальта, т.е. по величине изменения реакционной способности, расположены кобальтин, сафлорит, джайпурит, каттерит, линнеит (таблица 1). Относительно высокое отрицательное значение по абсолютной величине джайпурита, каттерита, линнеита по сравнению с вышележащими минералами кобальта (таблица 1) указывает на то, что эти минералы кобальта должны оставаться инертными в условиях, в которых происходит полное вскрытие минералов кобальта, моддерита, кобальтина, сафлорита. Иначе говоря: джайпурит, каттерит, линнеит обладают наименьшей реакционной способностью по сравнению с моддеритом, кобальтином и сафлоритом. Фактически можно предположить, что такое закономерное изменение величин средней атомной энергии образования минералов кобальта в направлении от моддерита к линнеиту указывает на снижение их реакционной способности в вышеуказанном ряду. Это, в свою очередь, приводит к закономерному изменению энергетических затрат разрушения кристаллической решетки минералов кобальта в направлении от моддерита к линнеиту. Далее рассмотрим различия реакционной способности окисленных минералов кобальта на основе сравнения их средней атомной энергии образования (таблица 2). Как видно из таблицы 2, величины средней атомной энергии образования окисленных минералов кобальта закономерно изменяются в направлении от $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ до CoSiO_3 .

Установление закономерностей понижения реакционных способностей на основе сравнения их средней атомной энергии образования в направлении от моддерита к линнеиту и от сульфата кобальта к силикату кобальта по отношению к данному реагенту весьма актуально. Такой прогноз различия реакционной способности вышеуказанных минералов кобальта на основе сопоставления их средней атомной энергии образования позволяет сформулировать научно-обоснованный подход для последовательного растворения минералов кобальта, имеющих не только

теоретическое, но и практическое значение.

Анализ термодинамического ряда по значениям величин, приведенных в таблицах 3-4, показывает, что реакционная способность минералов никеля уменьшается в направлении от герсдорфита к ваэситу, реакционная способность от $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ до $\text{Ni}(\text{AlO}_2)_2$, т.е. это соответствует второму положению общего закона [1-4] - «рост абсолютных значений средней атомной энергии образования в ряду минералов-аналогов, что свидетельствует об уменьшении их реакционной способности»: $\text{NiAsS} > \text{NiTe} > \text{Ni}_2\text{Te}_3 > \text{Ni}_2\text{S}_3 > \text{NiS} > \text{NiS}_2$.

Нами составлен новый термодинамический ряд последовательности растворения часто встречающихся в природе минералов никеля:

$\text{NiAsS} > \text{NiTe} > \text{Ni}_2\text{Te}_3 > \text{Ni}_2\text{S}_3 > \text{NiS} > \text{NiS}_2$ (таблица 3),
 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} > \text{Ni}(\text{OH})_2 > \text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} > \text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} > \text{NiO} > \text{NiCO}_3 > \text{Ni}(\text{FeO}_2)_2 > \text{Ni}_2(\text{SiO}_4) > \text{Ni}(\text{CO}_2)_2 > \text{NiSiO}_3 > \text{Ni}(\text{AlO}_2)_2$ (таблица 4).

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

Как показано выше, в нашем случае именно отнесение энергии Гиббса образования минералов к одному атому структурной единицы, оказалось эффективной, надежной величиной в реальных условиях, чем та же величина, отнесенная ко всей структурной единице или брутто-формуле. В последнем случае имеется в виду мольная термодинамическая функция $\Delta_f G^\circ$ (кДж/моль) [1-4].

Таблица 2 – Стандартные значения энергии образования ($\Delta_f G^\circ$) и среднеатомные энергии образования ($-\Delta_f \bar{G}^\circ$) окисленных минералов кобальта [6-7]

Минералы	Формула вещества	$-\Delta_f G^\circ$, ккал/моль	Количество атомов в структурной единице, n	$-\Delta_f \bar{G}^\circ$, ккал/моль·атом
Биберит	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	591,18	27	21,90
Трансвалит	$\text{Co}(\text{OH})_2$	109,86	5	21,97
	$\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	534,28	24	22,26
Эритрин	$\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	843,8	37	22,81
	Co_3O_4	185	7	26,4
Сферокобальтит	CoCO_3	153	5	30,6
	$\text{Co}(\text{FeO}_2)_2$	246,8	7	35,26
	CoSiO_3	243,6	5	48,7

Таблица 3 – Стандартные значения энергии образования ($\Delta_f G^\circ$) и среднеатомные энергии образования ($\overline{\Delta_f G^\circ}$) минералов, содержащих никель

Минералы	Формула вещества	$-\Delta_f G^\circ$, ккал/моль	Количество атомов в структурной единице, n	$-\overline{\Delta_f G^\circ}$, ккал/моль·атом
Герсдорфит	NiAsS	17,27	3	5,75
Мелонит	NiTe	13,36	2	6,67
	Ni ₂ Te ₃	34,06	5	6,81
Хизлевудит	Ni ₃ S ₂	47,1±1,0	5	9,4
Миллерит	NiS	19,0	2	9,5
Ваэсит	NiS ₂	33,49	3	11,16

Таблица 4 – Стандартные значения энергии образования ($\Delta_f G^\circ$) и среднеатомные энергии образования ($\overline{\Delta_f G^\circ}$) окисленных минералов никеля

Минералы	Формула вещества	$-\Delta_f G^\circ$, ккал/моль	Количество атомов в структурной единице, n	$-\overline{\Delta_f G^\circ}$, ккал/моль·атом
Моренозит	NiSO ₄ ·7H ₂ O [6]	588,43	27	21,80
	Ni(OH) ₂ [6]	109,72	5	21,94
Ретгерсит	NiSO ₄ ·6H ₂ O [6]	531,72	24	22,15
Аннабергит	Ni ₃ (AsO ₄) ₂ ·8H ₂ O [6]	832,3	37	25,20
Бунзениит	NiO [6]	50,57	2	25,28
	NiCO ₃ [6]	146,3	5	29,20
Треворит	Ni(FeO) ₂ [6]	231,6	7	33,1
	Ni ₂ (SiO ₄) [6]	314,8	7	44,90
	Ni(CO ₂) ₂ [6]	315,88	7	45,12
	NiSiO ₃ [7]	257,3	5	51,40
	Ni(AlO ₂) ₂ [6]	434,8	7	62,10

Ранее автором [1-4] осуществлен количественный прогноз различия реакционной способности твердых веществ (минералов) в данном растворителе, с использованием изменений средней атомной энергии образования минералов $\overline{\Delta_f G^\circ}$, даже не определяя скорость процесса в тех случаях, когда это затруднительно из-за сложности протекающих на границе раздела твердое тело-жидкость процессов или из-за отсутствия мономинеральных образцов.

Из эмпирического соотношения,

$$\lg \frac{W_2}{W_1} = a(\overline{\Delta_f G_1^\circ} - \overline{\Delta_f G_2^\circ}),$$

установленного ранее автором [4], показано, что различия в скоростях растворения двух выбранных минералов определяются разностью их среднеатомных энергии образования $\overline{\Delta_f G^\circ}$.

Методология нахождения приведенного значения нового химического сродства $\Delta_f G^\circ/n$ (кДж/моль) для прогноза выбора эффективно действующих реагентов (окислителей, лигандов)

Также мы использовали приведенную рассчитанную величину нового химического сродства $\Delta_f G^\circ/n$ для прогноза выбора эффективно действующих реагентов (окислителей) для вскрытия минералов никеля, ибо приведенная величина изменения нового химического сродства реакций – очень важный фактор, позволяющий осуществить прогноз не только выбора эффективно действующих реагентов, но и различия реакционной способности минералов по отношению к данному реагенту, а также прогноз последовательности прохождения конкурирующих реакций, протекающих на границе раздела твердое тело-жидкость.

Для этого на основе электронного баланса определяют нужные количества электронов, эквивалентных расходу окислителя в молях для разрушения одного моля сульфида.

Сущность нахождения $\Delta_r G^\circ/n$ для прогноза эффективно действующего реагента при вскрытии труднорастворимых природных сульфидов (минералов) в условиях переработки минерального сырья заключается в том, что берется один минерал и множество различных растворяющих реагентов (окислители и лиганды) и вначале рассчитывается изменение суммарной энергии Гиббса химической реакции взаимодействия одного данного минерала с различными реагентами $\Delta_r G^\circ$.

После этого рассчитываются энергии разрушения кристаллической решетки минерала под действием растворителя $\Delta_r G^\circ_1$, делением значения суммарной энергии химической реакции $\Delta_r G^\circ$ на нужные количества электронов, эквивалентных расходу окислителя в молях, исходя из электронного баланса, для разрушения одного моля минерала (сульфида):

$$\Delta_r G^\circ_1 = \Delta_r G^\circ/n.$$

Затем на основе сопоставления значения $\Delta_r G^\circ/n$ составляем термодинамический ряд силы окислителей для вскрытия минералов никеля (таблицы 5-7). Проведенные нами расчеты величин приведенных значений нового химического сродства процессов окисления минералов никеля, в частности, NiS , NiS_2 , Ni_2Te_3 в окислителях

$NaNO_2 < HClO < H_2O_2$, $< Ca(OCl)_2$, $< KClO_3 < KMnO_4$ в солянокислой среде, показывают, что наиболее эффективными окислителями для вскрытия минералов никеля являются: $KClO_3$, $Ca(OCl)_2$, $KMnO_4$.

Как видно из таблиц 5-7, значение рассчитанного приведенного нового химического сродства $\Delta_r G^\circ/n$ будет меняться тем сильнее (более отрицательные), при переходе от нитрита натрия до перманганата калия, чем выше химическая активность (силы окислителей) эффективно действующих окислителей.

Из вышесказанного можно определить место и роль энергии разрушения кристаллической решетки твердого вещества $\Delta_r G^\circ/n$ (минералов никеля) при изучении гетерогенных процессов, протекающих на границе раздела твердое тело-жидкость.

Так как надежность (точность) любого теоретического прогноза определяется его экспериментальным подтверждением, нами экспериментально было выполнено определение стационарного потенциала системы «окислитель-электролит-электрод», эффективность использования которого показана в работе [3].

Как видно из данных таблиц 5-7, наблюдается соответствие между величинами $\Delta_r G^\circ/n$ (в пересчете расхода окислителя на 1 моль минерала) и $E_{ст}$, за исключением пероксида водорода.

В реальных условиях стационарные потенциалы являются объективной характеристикой «силы» данного окис-

Таблица 5 – Результаты термодинамических расчетов изменения энергии Гиббса химической реакции $\Delta_r G^\circ$ взаимодействия NiS с окислителями в солянокислой среде и приведенного рассчитанного значения нового химического сродства $\Delta_r G^\circ/n$

№	Химические реакции	$-\Delta_r G^\circ$, ккал/моль	$-\Delta_r G^\circ/n$, ккал/моль
1	$NiS + 2NaNO_2 + 4HCl \rightarrow 2NO + S^0 + 2NaCl + NiCl_2 + 2H_2O$	62,0	n=2; 31,0
2	$NiS + HClO + HCl \rightarrow S^0 + NiCl_2 + H_2O$	72,3	n=1; 72,3
3	$NiS + H_2O_2 + 2HCl \rightarrow S^0 + 2H_2O + NiCl_2$	73,1	n=1; 73,1
4	$2NiS + Ca(OCl)_2 + 4HCl \rightarrow CaCl_2 + 2NiCl_2 + 2S^0 + 2H_2O$	142,1	n=0,5; 283,4
5	$3NiS + KClO_3 + 6HCl \rightarrow 3S^0 + 3NiCl_2 + 3H_2O + KCl$	175,0	n=0,3; 583,0
6	$5NiS + 2KMnO_4 + 16HCl \rightarrow 2MnCl_2 + 5S + 5NiCl_2 + 2KCl + 8H_2O$	311,0	n=0,4; 780,0

*перекись водорода быстро разлагается. В результате разложения H_2O_2 , а, следовательно, уменьшения его концентрации в водном растворе, понижается величина стационарного потенциала

Таблица 6 – Результаты термодинамических расчетов изменения энергии Гиббса химической реакции $\Delta_r G^\circ$ взаимодействия NiS_2 с окислителями в солянокислой среде и приведенного рассчитанного значения нового химического сродства $\Delta_r G^\circ/n$

№	Химические реакции	$-\Delta_r G^\circ$, ккал/моль	$-\Delta_r G^\circ/n$, ккал/моль
1	$NiS_2 + 4NaNO_2 + 8HCl \rightarrow 4NO + 2S^0 + 4NaCl + NiCl_2 + 4H_2O + Cl_2$	63	n=4; 16
2	$NiS_2 + HClO + HCl \rightarrow 2S^0 + NiCl_2 + H_2O$	56,0	n=1; 56,0
3	$NiS_2 + Ca(OCl)_2 + 4HCl \rightarrow CaCl_2 + NiCl_2 + 2S^0 + 2H_2O$	73,1	n=1; 73,1
4	$3NiS_2 + 2KClO_3 + 12HCl \rightarrow 6S^0 + 2KCl + 3NiCl_2 + 6H_2O$	143	n=0,66; 201,0
5	$5NiS_2 + 4KMnO_4 + 32HCl \rightarrow 4MnCl_2 + 10S + 5NiCl_2 + 4KCl + 16H_2O$	279	n=0,8; 350

Таблица 7 – Результаты термодинамических расчетов изменения энергии Гиббса химической реакции $\Delta_r G^\circ$ взаимодействия теллуруникала (Ni_2Te_3) с окислителями в солянокислой среде и приведенного рассчитанного значения нового химического сродства $\Delta_r G^\circ/n$

№	Химические реакции	$-\Delta_r G^\circ$, ккал/моль	$-\Delta_r G^\circ/n$, ккал/моль
1	$Ni_2Te_3 + 9H_2O_2 + 6HCl \rightarrow 3H_2TeO_3 + 2NiCl_3 + 9H_2O$	550,0	n=9; 61,0
2	$Ni_2Te_3 + 18NaNO_2 + 24HCl \rightarrow 18NO + 3H_2TeO_3 + 18NaCl + 2NiCl_3 + 9H_2O$	1189,5	n=18; 66,1
3	$Ni_2Te_3 + 3KClO_3 + 6HCl \rightarrow 3H_2TeO_3 + 3KCl + 2NiCl_3$	415,7	n=3; 138,6
4	$2Ni_2Te_3 + 9Ca(OCl)_2 + 12HCl \rightarrow 6H_2TeO_3 + 4NiCl_3 + 9CaCl_2$	1018,1	n=4,5; 226,2
5	$5Ni_2Te_3 + 18KMnO_4 + 84HCl \rightarrow 15H_2TeO_3 + 18MnCl_2 + 18KCl + 10NiCl_3 + 27H_2O$	2241,0	n=3,6; 622,5

*В составе Ni_2Te_3 валентность никеля равна трем

Таблица 8 – Реальные значения стационарных потенциалов (В) 0,02М растворов окислителей в 1М соляной кислоте

Окислитель	$KMnO_4$	$Ca(OCl)_2$	$KClO_3$	$NaNO_2$	$FeCl_3$	H_2O_2	$CuCl_2$
$E_{ст}, В$	1,09	1,05	0,98	0,65	0,58	0,55	0,21

лителя. При этом, чем больше значение стационарного потенциала, тем более сильным (активным) является окислитель (таблица 8).

Закономерность (прогноз) последовательного прохождения конкурирующих реакций, протекающих на границе раздела твердое тело-жидкость

Используя приведенное значение химического сродства, можно также осуществлять прогноз последовательности прохождения конкурирующих реакций растворения (окисления) различных твердых веществ (минералов) по отношению к данному реагенту (окислителю, лиганду), т.е., иначе говоря, по величине $\Delta_r G^\circ/n$ можно судить о различии реакционной способности минералов без проведения эксперимента.

Сущность метода заключается в том, что в этом случае исследуются взаимодействия различных минералов Ni_2Te_3 , NiS , NiS_2 по отношению только к одному растворяющему реагенту нитрита натрия (таблица 9). Затем рассчитываются величины приведенного значения нового химического сродства $\Delta_r G^\circ/n$.

Мы наблюдали интересный факт соответствия $\Delta_r G^\circ$ и $\Delta_r G^\circ/n$, как в других работах [1-5]. Фактически ход изменения средней атомной энергии образования минералов $\Delta_r G^\circ$ и ход изменения энергии разрушения кристаллической решетки минерала под действием растворителей (окислителях, лигандах) $\Delta_r G^\circ/n$ совпадают (таблицы 9,10) [1-5,8].

Впервые обнаруженные авторами, аналогично в других работах, факты соответствия $\Delta_r G^\circ$ и $\Delta_r G^\circ/n$ подтверждают правомерность сопоставимости термодинамических процессов образования и растворения (окисления) в пределах однотипных реакций, т.е. вместо приведенного значения химического сродства ($\Delta_r G^\circ/n$) можно исполь-

зовать $\Delta_r G^\circ$ – среднюю атомную энергию образования минералов (таких примеров много). Следовательно, оценка последовательности растворения минералов на основе сравнения значений $\Delta_r G^\circ$ минерала в общем случае корректна: такой подход оправдывается на практике и дает возможность определения последовательности перехода из твердой фазы минералов в раствор при обработке минералов соответствующими растворителями. Последнее особенно важно в тех случаях, когда величину $\Delta_r G^\circ$ определить затруднительно из-за сложности протекающих реакций.

Это дает право сделать заключение о том, что «в пределах однотипных реакций для качественного прогнозирования последовательности растворения (окисления) в данном выбранном реагенте минералов, относящихся к одному классу, достаточно сопоставить стандартные значения их средней атомной энергии образования».

Таким образом, введение $\Delta_r G^\circ/n$ позволило обнаружить четкую закономерность изменения энергетических затрат, связанных с изменением реакционной способности минералов кобальта и никеля и растворителей в условиях их взаимодействия на границе раздела твердое тело-жидкость. Из вышеизложенного следует, что реакционная способность минералов кобальта и никеля изменяется симбатно с изменением приведенного значения нового химического сродства взаимодействия минерала с окислителями т.е. с изменением приведенного значения химического сродства ($\Delta_r G^\circ/n$) и лигандами, как в случае средней атомной энергии образования твердых веществ $\Delta_r G^\circ$ кобальта и никеля.

Следовательно, различие реакционной способности твердых веществ (минералов) в каком-то данном растворителе можно прогнозировать по изменениям приведенной

Таблица 9 – Результаты термодинамических расчетов изменения энергии Гиббса химической реакции взаимодействия NiS, NiS₂, Ni₂Te₃ с окислителями $\Delta_r G^\circ$ и приведенного значения нового химического сродства реакций $-\Delta_r G^\circ/n$ и средней атомной энергии образования $\overline{\Delta_f G^\circ}$

№	Химические реакции	$-\Delta_r G^\circ$, ккал/ моль	$-\Delta_r G^\circ/n$, ккал/моль	$\overline{\Delta_f G^\circ}$, ккал/ моль·атом
1	$Ni_2Te_3 + 18NaNO_2 + 24HCl \rightarrow 18NO + 3H_2TeO_3 + 18NaCl$	1189,5	n=18; 66,1	6,8
2	$NiS + 2NaNO_2 + 4HCl \rightarrow 2NO + S^0 + 2NaCl + NiCl_2 + 2H_2O$	62	n=2; 31	9,5
3	$NiS_2 + 4NaNO_2 + 8HCl \rightarrow 4NO + 2S^0 + 4NaCl + NiCl_2 + 4H_2O + Cl_2$	63	n=4; 16	11,2

Таблица 10 – Результаты термодинамических расчетов изменения энергии Гиббса химической реакции взаимодействия NiS, NiS₂, Ni₂Te₃ с окислителями $\Delta_r G^\circ$ и приведенного значения нового химического сродства реакций $-\Delta_r G^\circ/n$ и средней атомной энергии образования $\overline{\Delta_f G^\circ}$

№	Химические реакции	$-\Delta_r G^\circ$, ккал/моль	$-\Delta_r G^\circ/n$, ккал/моль	$\overline{\Delta_f G^\circ}$ ккал/ моль·атом
1	$2Ni_2Te_3 + 9Ca(OCl)_2 + 12HCl \rightarrow 6H_2TeO_3 + 4NiCl_3 + 9CaCl_2$	1018,1	n=4,5; 226,24	6.5
2	$2NiS + Ca(OCl)_2 + 4HCl \rightarrow CaCl_2 + 2NiCl_2 + 2S^0 + 2H_2O$	142,7	n=0,5; 283,4	9.5
3	$NiS_2 + Ca(OCl)_2 + 4HCl \rightarrow CaCl_2 + NiCl_2 + 2S^0 + 2H_2O$	356,0	n=1; 356,0	

* в составе Ni₂S₃ валентность никеля равна трем

величины нового химического сродства реакции, если известны все продукты реакции.

Необходимо отметить, что $\overline{\Delta_f G^\circ}$ и $\Delta_r G^\circ/n$ рассматриваются на уровне атомов и электронов, поэтому имеют важное значение для изучения закономерности формирования nano структур, их свойств и полифункциональной активности.

3. Заключение

1. Впервые на основе рассчитанных ранее неизвестных значений средней атомной энергии образования $\overline{\Delta_f G^\circ}$ минералов кобальта и никеля были осуществлены различия реакционной способности минералов кобальта и никеля по отношению к данному реагенту и составлены их термодинамические ряды последовательного растворения минералов

кобальта и никеля (без проведения эксперимента).

2. Впервые осуществлены прогноз различия реакционной способности минералов кобальта и никеля и выбор эффективно действующих реагентов для вскрытия минералов кобальта и никеля из кобальт-никель содержащего сырья с использованием приведенного рассчитанного значения нового химического сродства. Впервые на основе сопоставления величины рассчитанных ранее неизвестных значений приведенного нового химического сродства $\Delta_r G^\circ/n$ (кДж/моль) растворения минералов никеля под действием исследуемых реагентов-окислителей составлены термодинамические ряды силы окислителей.

3. Результаты этих исследований позволяют осуществить выбор оптимальных условий растворения минералов кобальта и никеля с наименьшими затратами времени.

Список литературы

- 1 Оспанов Х.К. Физико-химические основы избирательного растворения минералов. - Москва: Недра, 1993. - 175 с.
- 2 Ospanov Kh. Theory of controlling. A physico-chemical process taking place at the interface solid-liquid.- London: Flint River, 2004.- 130 p.
- 3 Оспанов Х.К. Общие принципы прогнозирования различия реакционной способности минералов и «растворителей» в условиях переработки минерального сырья (по материалам трех международных научных открытий).- Алматы, ТОО «BTS rare», 2012.- 367 с.

- 4 Ospanov Kh. General principles of prediction of reactivity of minerals and solvents in the conditions of processing of mineral raw materials (on the basis of the materials of four international discoveries).- Almaty: al-Farabi KazNU, 2015.- 367 с.
- 5 Оспанов Х.К. Средняя атомная энергия образования Гиббса твердых веществ и перспективы их использования в различных областях науки. – Алматы, ТОО «BTS paper», 2004.-63 с.
- 6 Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходоковский И.Л. Справочник термодинамических величин. - Москва: Атомиздат, 1971. – 56 с.
- 7 Летников Ф.А. Изобарные потенциалы образования минералов (химическое сродство) и применение их в геохимии. - Москва: Недра, 1965.- 26 с.
- 8 Ospanov Kh. Physico-chemical grounds for selective dissolution of minerals. – London: Flint River, 2014. - P.175.

References

- 1 Ospanov KhK (1993) Physico-chemical grounds for selective dissolution of minerals. Nedra, Moscow, Russia. P.175. (In Russian)
- 2 Ospanov KhK (2004) Theory of controlling. A physico-chemical process taking place at the interface solid-liquid. Flint River, London. P.130.
- 3 Ospanov KhK (2012) General principles of predication of different reactivates of minerals and solvents under the conditions of mineral raw material treatment (on the materials of three international scientific editions) manual. LTD «BTS paper», Almaty, Kazakhstan. P. 368. ISBN: 9786012472370. (In Russian)
- 4 Ospanov KhK (2015) General principles of prediction of reactivity of minerals and solvents in the conditions of processing of mineral raw materials (on the basis of the materials of four international discoveries). al-Farabi KazNU, Almaty, Kazakhstan. P.367. ISBN: 9786010413689
- 5 Ospanov KhK (2004) Average atomic Gibbs energy of formation of minerals and its perspective in different fields of science. LTD «BTS paper», Almaty, Kazakhstan. P.63.
- 6 Naumov GV, Ryzhenko BN, Khodakovski IKh (1971) The reference book of thermodynamic values. Atomizdat, Moscow, Russia. P.56. (In Russian)
- 7 Letnikov FA (1965) Isobaric potentials of mineral formation (chemical affinity) and their application in geochemistry. Nedra, Moscow, Russia. P. 26. . (In Russian)
- 8 Ospanov KhK (2004) Physico-chemical grounds for selective dissolution of minerals. Flint River, London. P.175.