

УДК 514.124.

## ТЕОРИИ УПРАВЛЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ ПРОЦЕССАМИ, ПРОТЕКАЮЩИМИ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ТВЕРДОЕ ТЕЛО-ЖИДКОСТЬ И ПЕРСПЕКТИВЫ ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Х.К. Оспанов

Казахский национальный университет имени аль-Фараби

*Разработана теория управления физико-химическими процессами, протекающими на границе раздела твердое тело-жидкость.*

Теория управления физико-химическими процессами, протекающими на границе раздела твердое тело-жидкость и перспективы ее использования состоит из трех разделов:

1) создание теории реакционной способности твердых веществ (минералов) применительно к переработке минерального сырья (гидрометаллургия, флотация, химическая технология, геохимические процессы) научные открытия № 238 (Москва) 2003 г.;

2) разработка общих принципов эффективно действующих реагентов для вскрытия (растворения) труднорастворимых минералов при переработке минерального сырья научные открытия № 378 (Москва) 2009 г.;

3) разработка общих принципов урегулирования эффекта гальванического действия между сульфидами в условиях гидрохимического процесса научные открытия № 255 (Москва) 2004 г.

Изложению первого, второго и третьего разделов в сокращенном варианте не раскрывая физический смысл основных теоретических положений (на примере сульфидных, оксидных минералов) посвящена настоящая работа.

I Создание теории реакционной способности твердых веществ (минералов) применительно к переработке минерального сырья (гидрометаллургия, флотация, химическая технология, геохимические процессы). В настоящее время одной из фундаментальных задач в области физической химии является построение теории реакционной способности минералов (твердых веществ) и создание общих принципов прогнозирования скорости неизученных конкурирующих реакций с использованием нетрадиционного термодинамического подхода.

Общая ситуация в области гидрохимического процесса такова, что до настоящего времени отсутствует количественная теория, способная предсказать скорость даже элементарной химической реакции, так же невозможно ответить на вопрос (без проведения эксперимента) почему в одном каком-то растворителе одно вещество растворяется лучше, а другое хуже.

Для ответа на вышеуказанные вопросы нами предложена новая термодинамическая функция - средняя атомная энергия Гиббса образования ( $\Delta_f \overline{G}^0$ ), выраженная в кДж/(моль·атом), позволяющая не только количественно прогнозировать последовательность прохождений реакций растворения минералов по отношению к данному растворяющему реагенту, т.е. предсказать различия реакционной способности минералов (в ряду сходных веществ), но и хорошо коррелирующая со скоростью процессов [1-5]. В целом, автором с использованием средней атомной энергии Гиббса образования твердых веществ установлен ряд важных положений составляющих основу нового закона

Общеизвестно, что многие твердые вещества имеют сложный состав, особенно природные минералы. Поэтому, учитывая, что все природные минералы, (а также многие твердые вещества), сильно различаются по составу, мы сочли целесообразным пользоваться величинами  $\Delta_f G^0$ , отнесенными к числу атомов, соответствующих простейшей формуле, чтобы говорить о некотором «среднем» вкладе атомов, поскольку точный вклад каждого из них в значение  $\Delta_f G^0$  неизвестен.

Нахождения значения величины средней атомной энергии Гиббса образования твердых веществ проводился по формуле, предложенной автором [1-5]:

$$-\Delta_f \overline{G}^0 = -\frac{\Delta_f G^0}{n}, \text{ где „n” число атомов (в брутте формуле) в твердом веществе. То есть,}$$

нами предложена новая термодинамическая величина  $\Delta_f \overline{G}^0$ , так называемая средняя атомная энергия Гиббса образования минералов (кДж/(моль · атом)).

Отсюда следует, 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» (первое положение).

В качестве основного объекта вначале изучали различия реакционной способности сульфидов, силикатов, оксидов в зависимости от величины  $\Delta_f \bar{G}^0$ , ибо они являются важным сырьем в цветной металлургии и химической промышленности.

На основании сравнения величины средней атомной энергии Гиббса образования ( $\Delta_f \bar{G}^0$ ) составлен новый термодинамический ряд последовательности растворения часто встречающихся в природе минералов различных металлов (в пределах однотипных веществ), но в качестве примера ниже приводятся рассчитанные нами справочные данные термодинамических характеристик не которых минералов относящийся к различному классу (таблица 1-4).

Таблица 1 – Стандартные энергия Гиббса ( $\Delta_f G^0$ ) и средние атомные энергия Гиббса образования сульфидов ( $\Delta_f \bar{G}^0$ )

Минерал	Формула	$-\Delta_f G^0 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$-\Delta_f \bar{G}^0 \frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{атом}}$
Ялпаит	$\text{Cu}_2\text{S} \cdot 3\text{Ag}_2\text{S}$	181,8	15,1
Реальгар	AsS	35,1	17,5
Аурупигмент	$\text{As}_2\text{S}_3$	95,4	19,1
Штроммейерит	$\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Ag}_2\text{S}$	122,0	20,3
Халькозин (ромб)	$\text{Cu}_2\text{S}$ (p)	79,5	26,4
Теннантит	$3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$	381,8	27,2
Тетраэдрит	$3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$	392,5	28,0
Халькозин (гекс)	$\text{Cu}_2\text{S}$	86,2	28,7
Аргентит	$\text{Ag}_2\text{S}^*$	87,9	29,3
Висмутин	$\text{Bi}_2\text{S}_3$	153,1	30,6
Антимонит	$\text{Sb}_2\text{S}_3$	156,1	31,2
Борнит(I)	$\text{Cu}_5\text{FeS}_4$	322,3	32,2
Борнит(II)	$\text{Cu}_3\text{FeS}_3^*$	236,3	33,7
Арсено-пирит	FeAsS	109,6	36,5
Ковеллин	CuS	76,2	38,6
Кубанит	$\text{CuFe}_2\text{S}_3^*$	303,6	43,6
Гептасульфид рения	$\text{Re}_2\text{S}_7^*$	395,0	43,8
Халько-пирит	$\text{CuFeS}_2$	178,7	44,7
Галенит	PbS	98,7	49,4
Пирит	$\text{FeS}_2$	162,8	54,4
Дисульфид Рения	$\text{ReS}_2$	178,2	59,4
Молибденит	$\text{MoS}_2$	226,1	75,3
Сфалерит	ZnS	203,8	101,8

Анализ термодинамического ряда показывает, что реакционная способность сульфидов с увеличением роста абсолютных значений средней атомной энергии Гиббса образования закономерно уменьшается в направлении от ялпайта к сфалериту:  $\text{Cu}_2\text{S} \cdot 3\text{Ag}_2\text{S} > \text{AsS} > \text{As}_2\text{S}_3 > \text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Ag}_2\text{S} > \text{Cu}_2\text{S}_{(\text{ромб})} > 3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_3 > 3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3 > \text{Cu}_2\text{S}_{\text{гекс}} > \text{Ag}_2\text{S} > \text{Bi}_2\text{S}_3 > \text{Sb}_2\text{S}_3 > \text{Cu}_3\text{FeS}_3 > \text{FeAsS} > \text{CuS} > \text{CuFe}_2\text{S}_3 > \text{CuFeS}_2 > \text{PbS} > \text{FeS}_2 > \text{Re}_2\text{S}_7 > \text{ReS}_2 > \text{MoS}_2 > \text{ZnS}$ . (таблицы 1).

Таблица 2 - Стандартные энергии Гиббса ( $\Delta_f G^0$ ), средние атомные энергии Гиббса образования минералов меди ( $\Delta_f \bar{G}^0$ )

Минерал	Формула	$-\Delta_f G^0$ , кДж/моль	$-\Delta_f \bar{G}^0$ , кДж/моль-атом
Менаталлит	$\text{CuCl}_2$	172,8	57,3
Нонтоцит	$\text{CuCl}$	119,2	59,6
Атакамит*	$\text{Cu}_4\text{Cl}_2(\text{OH})_6$	1341,4	74,5
Брошантит*	$\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$	1818,0	86,6
Малахит	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	900,3	90,0
Азурит	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	1430,9	95,4
Хризокolla	$\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1207,5	150,9
Элит	$\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	4166,8	156,4

При сравнении средней атомной энергии Гиббса образования окисленных минералов меди:  $\text{CuCl}_2 > \text{CuCl} > \text{Cu}_4\text{Cl}_2(\text{OH})_6 > \text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 > \text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 > 2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 > \text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} > \text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  наблюдается закономерное изменение их реакционная способность при переходе от менаталлита к элиту, (таблица 2).

Таблица 3 - Стандартные значения энергии Гиббса образования ( $\Delta_f G^0$ ) и средние атомные энергии Гиббса образования ( $\Delta_f \bar{G}^0$ ) сульфидных минералов, содержащих сурьму

Минералы	Формула	$-\Delta_f G^0$ , кДж/моль	Количество атомов в структурной единице, n	$-\Delta_f \bar{G}^0$ , кДж/моль-атом
Пираргирит	$\text{Ag}_3\text{SbS}_3$	133,4	7	19,1
Боливиан	$\text{Ag}_2\text{S} \cdot 6\text{Sb}_2\text{S}_3$	921,5	33	27,8
Тэтраэдрит	$3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$	392,5	14	28,0
Халькостибнит	$\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$	226,9	8	28,4
Антимонит	$\text{Sb}_2\text{S}_3$	156,1	5	31,2
Бертьерит	$\text{FeS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$	234,8	7	33,5
Овихиит	$5\text{PbS} \cdot \text{Ag}_2\text{S} \cdot 3\text{Sb}_2\text{S}_3$	944,4	28	33,7
Платионит	$5\text{PbS} \cdot 4\text{Sb}_2\text{S}_3$	1051,3	30	35,0
Кобелит	$6\text{PbS} \cdot 3\text{Bi}_2\text{S}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$	1198,0	32	37,4
Буланжерит	$5\text{PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$	756,7	20	37,9

Составленный новый термодинамический ряд последовательности растворения минералов сульфидов сурьмы на основании сравнения величины средней атомной энергии Гиббса образования ( $\Delta_f \bar{G}^0$ ):  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 > \text{Ag}_2\text{S} \cdot 6\text{Sb}_2\text{S}_3 > 3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3 > \text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3 > \text{Sb}_2\text{S}_3 > \text{FeS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3 > 5\text{PbS} \cdot \text{Ag}_2\text{S} \cdot 3\text{Sb}_2\text{S}_3 > 5\text{PbS} \cdot 4\text{Sb}_2\text{S}_3 > 6\text{PbS} \cdot 3\text{Bi}_2\text{S}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3 > 5\text{PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$  показывает, что их реакционная способность уменьшается при переходе пираргирита к буланжерита с увеличением отрицательных значений ( $\Delta_f \bar{G}^0$ ) (таблица 3).

С использованием средней атомной энергии Гиббса образования составлен новый термодинамический ряд последовательности растворения часто встречающихся в природе минералов бериллия.  $\text{Fe}_8(\text{BeSiO}_4)_6\text{S}_2 > \text{Zn}_8(\text{BeSiO}_4)_6\text{S}_2 > \text{Mn}_8(\text{BeSiO}_4)_6\text{S}_2 > \text{Be}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2 > \text{Al}_2(\text{Be}_2\text{Si}_2\text{O}_8)(\text{OH})_8 > \text{Be}_2\text{SiO}_4 > \text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ , которые закономерно уменьшается при переходе от даналита к бериллию (таблица 4).

Таблица 4 Стандартные энергии Гиббса ( $\Delta_f G^0$ ), средние атомные энергия Гиббса образования -  $\Delta_f \bar{G}^0$  и  $-\Delta_f G^0_{373/n}$ , минералов бериллия

Название минерала	Формула	$-\Delta_f G^0$ , кДж/моль	$-\Delta_f \bar{G}^0$ , кДж/моль- атом
Даналит	$\text{Fe}_8(\text{BeSiO}_4)_6\text{S}_2$	10420,6	226,5
Гентгельвин	$\text{Zn}_8(\text{BeSiO}_4)_6\text{S}_2$	11075,4	240,7
Гельвин	$\text{Mn}_8(\text{BeSiO}_4)_6\text{S}_2$	11322,3	246,1
Бертрандит	$\text{Be}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2$	4299,3	252,9
Эвклаз	$\text{Al}_2(\text{Be}_2\text{Si}_2\text{O}_8)(\text{OH})_8$	4710,0	261,1
Фенакит	$\text{Be}_2\text{SiO}_4$	2030,5	290,0
Берилл	$\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$	8513,0	294,0

Анализ термодинамического ряда по значениям величин  $\Delta_f \bar{G}^0$ , приведенных в таблицах 1-4 показывают, что реакционная способность сульфидов при переходе от ялпайта к сфалериту (таблица 1), от менаталлита к элиту (таблица 2), от пераргирата к буланжерита (таблица 3), от даналита к Бериллу (таблица 4), закономерно уменьшается с увеличением отрицательных значений  $\Delta_f \bar{G}^0$ . Из этого вытекает второе положение: «рост абсолютных значений средней атомной энергии Гиббса образования в ряду минералов-аналогов свидетельствует об уменьшении их реакционной способности».

Величина средней атомной энергии Гиббса образования ( $\Delta_f \bar{G}^0$ ) может служить мерой оценки реакционной способности минерала по отношению к действию реагентов: по ней можно количественно предсказать последовательность перехода минералов в раствор при обработке его соответствующими реагентами (таблица 5). Так например, из сопоставления термодинамических свойств сульфидных минералов меди следует, что халькозин должен обладать наибольшей реакционной способностью к действию комплексообразующих реагентов и окислителей, так как у него значение  $\Delta_f \bar{G}^0$  меньше, чем у борнита и других сульфидов (таблица 5). Следовательно, для полного перевода меди из халькозина в раствор при одинаковых условиях должно затрачиваться меньше энергии, т.е. взаимодействие халькозина с реагентами должно идти легче, чем у остальных сульфидов меди. Такое объяснение характерно и для других минералов.

В целом осуществлен качественный и количественный прогноз различия реакционной способности для минералов металлов Be, Cu, Zn, Pb, Sb, Bi, Ag, Au, Se, Te, W, Mo, Re, U, где их реакционная способность симбатно изменяется с изменением величины  $\Delta_f \bar{G}^0$  по отношению к данному реагенту без проведения эксперимента, впоследствии подтвержденным многочисленными экспериментальными кинетическими характеристиками (W, K, E<sub>a</sub>) [1-5]. Как показывают приведенные примеры (таблица 5) (некоторые из многочисленных имеющихся) по сопоставлению опыта и прогноза (без проведения эксперимента), величины средней атомной энергии Гиббса, в первом приближении, служат мерой количественной оценки реакционной способности конкурирующих минералов по отношению к действию реагентов, по ним можно количественно прогнозировать последовательность перехода минералов в раствор при их обработке одинаковыми растворителями.

Таблица 5 Сравнительные данные по извлечению меди, мышьяка, сурьмы, железа (в %) из сульфидов в раствор при обработке комплексообразующими реагентами и окислителями (продолжительность перемешивания реакционной смеси 30 мин, размер частиц – 0,074 мм, навеска 50 мг, объем растворителя – 50 мл (n = 4;  $\alpha$  – 0,95))

Название минерала	формула	$-\Delta_f \bar{G}^0$ , кДж/ моль- атом	1 М HCl	0,65 м Na <sub>2</sub> S	0,22 М унит иол + 1М NH <sub>4</sub> OH	5% FeCl <sub>3</sub> + 1М HCl	4,4 М Hac и 8% Thio	1 М NH <sub>4</sub> O H	2 М HCl и 8% Thio
Ялпаит	Cu <sub>2</sub> S · 3Ag <sub>2</sub> S	15,1	-	-	100	-	-	-	-
Реальгар	AsS	17,1	65,0	100,0	100	100,0	100	81,0	100,0
Аурупигмент	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	19,2	58,0	93,0	98- 99	97,0	100	62,5	100,0
Халькозин (ромб)	Cu <sub>2</sub> S <sub>(р)</sub>	26,4	36,2	5,5	96	54,3	98	24,8	100,0
Теннантит	3Cu <sub>2</sub> S As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	27,2	22,0	4,0	90- 92	41,0	25	6,5	98,8
Тетраэдрит	3Cu <sub>2</sub> S Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	28,0	21,6	2,2	89- 87	38,1	22	4,3	97,5
Аргентит	Ag <sub>2</sub> S	29,3	-	-	8,0	-	12	3,0	97,1
Висмутин	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	30,6	20,9	2,0	-	34,5	-	-	-
Антимонит	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	31,2	20,6	1,8	-	33,5	-	-	-
Борнит (I)	Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub>	32,2	20,0	0,8	7,5	30,2	8-9	2,4	96,7
Борнит (II)	Cu <sub>3</sub> FeS <sub>3</sub>	33,5	10,0	0,5	-	-	-	-	96,1
Арсенопирит	FeAsS	36,5	4,0	0,2	1,5	3,9	0,6	-	-
Халькопирит	CuFeS <sub>2</sub>	44,7	1,4	нр	1,0	2,1	0,2	0,2	1-2
Пирит	FeS <sub>2</sub>	54,7	0,1	нр	Нр	0,5	Нр	нр	0,25
Молибденит	MoS <sub>2</sub>	75,3	нр	нр	Нр	нр	Нр	нр	нр
Сфалерит	ZnS	101,8	нр	нр	Нр	нр	Нр	нр	нр

Экспериментальная проверка подтвердила правомерность данного теоретического прогноза. В качестве примера приводим данные в таблице 5. В таблице 5 для количественного сравнения реакционной способности сульфидов, сложных оксидов, при их взаимодействии с некоторыми комплексообразующими реагентами на первоначальном этапе использовались данные о количестве металлов (%), перешедших из твердой фазы в раствор при крупности частиц – 0,074 мм.

Именно крупность частиц – 0,074 мм. (-200меш) используемых нами минералов является основной в производственных условиях при обогащении руд, гидрометаллургии и химической технологии. Таких примеров много.

В дальнейшем количественная оценка реакционной способности вышеприведенных минералов различных металлов (бериллия, окисленных соединений меди, висмута, цинка, свинца и т.д.) давалась по величинам констант скорости, удельной скорости растворения, найденным с учетом изменения поверхности в процессе их растворения с относительно монодисперсными частицами крупностью -0,104 + 0,074 мм (таблицы 6).

В качестве примера приводим сравнительные значения приведенного химического сродства ( $\Delta_r G^0/n$ ) и удельных скоростей окисления сульфидов меди окислителями. Как видно из таблицы 6 во всех изученных окислителях FeCl<sub>3</sub>, NaNO<sub>2</sub>, Ca (OCl)<sub>2</sub> наблюдаем закономерное изменение скорости процесса окисления сульфидов меди в зависимости от и средней атомной энергии Гиббса.

Таблица 6 - Сравнительные значения приведенного химического сродств ( $\Delta_f G^0/n$ ) и удельных скоростей окисления сульфидов меди окислителями (крупность частиц 150 + 200 меш, число опытов -6,  $\alpha=6$ , температура  $25\pm 0,2^\circ\text{C}$ , продолжительность опыта 120-240 с

Сульфиды	$-\Delta_f \bar{G}^0$ кДж/ моль *атом	Окислители					
		FeCl <sub>3</sub>		NaNO <sub>2</sub>		Ca (OCl) <sub>2</sub>	
		$-\Delta_f G^0/n$ кДж /моль	$W$ , моль·/(м <sup>2</sup> ·с)	$-\Delta_f G^0/n$ кДж /моль	$W$ , моль·/(м <sup>2</sup> ·с)	$-\Delta_f G^0/n$ кДж /моль	$W$ , моль·/(м <sup>2</sup> ·с)
Cu <sub>2</sub> S	26,4	53,2	$8,5 \cdot 10^{-10}$	87,6	$1,42 \cdot 10^{-9}$	487	$25,3 \cdot 10^{-4}$
Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub>	32,2	19,6	$5,4 \cdot 10^{-11}$	49,8	$0,57 \cdot 10^{-10}$	469	$15,2 \cdot 10^{-4}$
Cu <sub>3</sub> FeS <sub>3</sub>	37,7	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 <sub>2</sub>	44,7	3,6	$3,3 \cdot 10^{-13}$	5,8	$0,09 \cdot 10^{-12}$	80,5	$7,90 \cdot 10^{-4}$

Но самое уникальное свойство средней атомной энергии Гиббса образования, в отличии от других термодинамических величин, это то, что она хорошо коррелирует со скоростью процесса и позволяет определить скорость неизученных реакций в пределах однотипных реакций.

Тем более, что при изучении связи  $\lg W - \Delta_f \bar{G}^0$  линейная корреляционная зависимость получена именно при использовании значений  $\Delta_f \bar{G}^0$ , выраженных в кДж/моль·атом. На основе установленной функциональной связи между средней атомной энергией Гиббса образования твердых веществ и кинетическими характеристиками нами впервые получен ряд новых эмпирических соотношений для процессов, протекающих на границе раздела твердое тело-жидкость (подтвержденные на практике):

$$\lg W = a\Delta_f \bar{G}^0 + b; \lg K = a\Delta_f \bar{G}^0 + b; E_a = a\Delta_f \bar{G}^0 + b; \lg K = aE_{cr} + b;$$

$$\lg W = a\Delta S^\ddagger + b, \Delta_f \bar{G}^0 = a\Delta S^\ddagger + b$$

Вышеуказанные эмпирические соотношения позволяют осуществить прогноз скорости неизученных конкурирующих реакции в пределах однотипных реакций.

Установленная взаимосвязь между  $\lg W = a\Delta_f \bar{G}^0 + b$  и различными кинетическими характеристиками привели к установлению новой закономерности.

Сущность открытия состоит в том, что введение новой величины - средней атомной энергии Гиббса образования (определенной как стандартная энергия Гиббса образования  $\Delta_f G^0$  из твердых веществ, деленная на число n всех атомов вещества) позволило обнаружить неизвестную ранее закономерность: скорость растворения минералов в различных комплексообразующих реагентах и окислителях возрастает с уменьшением их средней атомной энергии Гиббса образования (четвертое положение).

Как показано выше, в нашем случае именно отнесение энергии Гиббса образования минералов к одному атому структурной единице, как 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  $\Delta_f G^0$  (кДж/моль).

Здесь, по моему мнению, проявляется фундаментальная закономерность для физико-химических явлений, состоящая в том, что между кинетическими и термодинамическими свойствами должна существовать детерминированная связь.

Показано, подтверждено и принято, что средняя атомная энергия Гиббса уже является одним из фундаментальных понятий, стоящих в одном ряду с другими термодинамическими характеристиками. С использованием среднеатомной энергии Гиббса образования установлены многие ранее неизвестные закономерности [1-5]. Величина  $\Delta_f \bar{G}^0$  (кДж/моль·атом) представляет собой именно «среднюю» величину, статически усредняющую термодинамическую индивидуальность различных атомов.

Следовательно, количественную реакционную способность твердых веществ (минералов) в данном растворителе можно прогнозировать по изменениям средней атомной энергии Гиббса образования минералов  $\Delta_f \overline{G}^0$ , даже не определяя скорость процесса в тех случаях, когда затруднительно определение скорости процесса из-за сложности протекающие на границе раздела твердое тело-жидкость или из-за отсутствия мономинеральных образцов. Тем более из эмпирического соотношения:  $\lg W = a\Delta_f \overline{G}^0 + b$ , т.е. из соотношения

$$\ln \frac{W_2}{W_1} = a(\Delta_f \overline{G}_2^0 - \Delta_f \overline{G}_1^0) \quad \text{видно, что различия в скоростях растворения двух выбранных}$$

минералов определяются разностью их средне атомных энергии Гиббса образования  $\Delta_f \overline{G}^0$ . Именно данные о различии в скоростях растворения веществ в различных растворителях являются важнейшим ориентиром в выборе оптимальных условий их избирательного растворения или разделения.

Изложенный принцип качественного и количественного прогнозирования химической активности твердых веществ на основе сравнения  $\Delta_f \overline{G}^0$  подтвержден на примере целого ряда классов соединений как учениками, так и другими исследователями. Из этого следует, что средняя атомная энергия Гиббса образования твердых веществ носит универсальный характер, в отличие от других термодинамических характеристик.

Следует отметить, что аналогичные термодинамические ряды составлены на основе сопоставления средней атомной энергии Гиббса образования для различных классов соединений (в пределах однотипных соединений): оксидов, силикатов, карбонатов, фосфатов (проф. Куанышева Г.С.), боратов (проф. Танашева М.Р.), сульфосоли (Оксенгоит, Москва), селениды и теллуриды (проф. Амирханова Ш, Караганда). Следует отметить, что  $\Delta_f \overline{G}^0$  так же хорошо коррелирует с энтропией активации [5].

Основное достоинство и преимущества предлагаемого принципа прогнозирования, заключается, во-первых, в том, что он дает возможность вводить корректировку прогнозов по мере поступления новых данных об объекте прогнозирования, тем самым обеспечивая непрерывность прогнозирования, во-вторых, несомненен значительный экономический эффект от использования предлагаемого метода прогноза, который обусловлен осуществлением технологических разработок в значительно более короткие сроки по сравнению с ранее применяемыми эмпирическими методами.

С использованием теоретической концепции автора, разработаны и внедрены в промышленность эффективные технологии с значительным экономическим эффектом на предприятиях цветной металлургии СССР и РК, а так же на предприятиях в военно –промышленных комплексов.

### **Разработка научных основ выбора эффективно действующих реагентов для вскрытия трудно растворимых минералов из минерального сырья**

#### **Приведенное химическое сродство (Научное открытие № 378, 2009 год)**

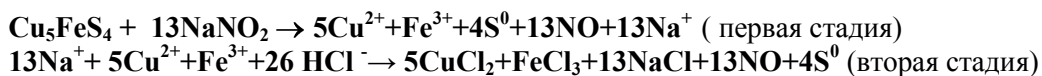
Актуальность проблемы очевидна, если учесть, что до настоящего времени отсутствует общий принцип подбора растворителей для вскрытия труднорастворимых минералов из минерального сырья в частности для извлечения ценных металлов из твердой фазы в раствор минерального сырья. Вследствие этого выбор растворителей и оптимальных условий их использования для перевода (вскрытия) ценных металлов из твердой фазы в раствор осуществляется эмпирически, а порою методом проб и ошибок.

Необходимо отметить, что когда процесс протекает на границе раздела твердое тело-жидкость, т. е. между растворяющим реагентом и минералом, изменение термодинамических и кинетических характеристик связано в основном с изменением состояния растворителя и минерала, т.е. количественная характеристика структурных изменений связана с энергетическими затратами. Для данного процесса использование суммарного значения  $\Delta_f \overline{G}^0$  не корректно, так как во многих случаях происходит незакономерное изменение в значениях  $\Delta_f \overline{G}^0$  в зависимости от взаимодействующих компонентов и оно указывает только направление процесса. Это связано с тем, что в процессе растворения твердого вещества (минерала) в данном растворяющем реагенте происходят два процесса:

1. разрушение кристаллической решетки минерала под действием растворяющего реагента;

2. связывание освободившихся свободных ионов металлов из твердой фазы минералов в раствор с анионами, с образованием солей, либо с лигандами, с образованием комплексных соединений, за счет уменьшения активности ионов металлов в растворе.

Например, рассмотрим взаимодействие борнита с нитритом натрия в солянокислой среде:



Эти два процесса автор охарактеризовал энергиями взаимодействия минералов с растворяющим реагентом. Таким образом, по моему мнению, суммарное изменение энергии взаимодействия твердого вещества с растворяющим реагентом  $\Delta_r G^0$  состоит из двух энергий:

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r G_I^0 + \Delta_r G_{II}^0$$

$\Delta_r G_I^0$ :- энергия разрушения кристаллической решетки минералов под действием растворяющего реагента  $\Delta_r G_{II}^0$  -энергия связывания ионов, перешедших из твердой фазы в раствор.

Из этого соотношения вытекают четыре новых положения:

1) Соотношение  $\Delta_r G^0 = \Delta_r G_I^0 + \Delta_r G_{II}^0$  указывает на перераспределение вышеуказанных энергий при взаимодействии минералов с растворяющими реагентами;

2) Суммарная энергия реакции ( $\Delta_r G^0$ ) позволяет оценить неравноценность термодинамической энергии разрушения кристаллической решетки минерала под действием растворителя  $\Delta_r G_I^0$  и энергии связывания свободных ионов металлов  $\Delta_r G_{II}^0$ , перешедших из твердой фазы в раствор с анионами и лигандами в виде солей или комплексов, соответственно;

3) Значение  $\Delta_r G^0$  объясняет физический смысл необратимости термодинамического процесса, протекающего на границе раздела твердое тело – жидкость.

4) Значение  $\Delta_r G^0$  фактически характеризует меру интенсивности затраты энергии для разрушения кристаллической решетки твердого вещества под действием растворителя в зависимости от природы минерала и растворителя. Второй энергией  $\Delta_r G_{II}^0$  можно пренебречь, поскольку нашей основной задачей является прогноз эффективно действующих реагентов для вскрытия труднорастворимых минералов при переработке минерального сырья.

В этом случае, если использовать приведенное значение химического сродства  $\Delta_r G^0_1 = \Delta_r G^0/n$ , то можно ожидать закономерное изменение энергии в условиях растворения (окисления) минералов в различных растворяющих реагентах (окислителях), если рассматриваемые реакции однотипны по химизму изучаемого процесса.

Придавая новое качество (свойство) химическому сродству, т.е. изменению энергии Гиббса химической реакции ( $\Delta_r G^0$ ), мною предложена приведенная величина химического сродства  $\Delta_r G^0/n$  с целью прогноза выбора эффективно действующих реагентов для вскрытия труднорастворимых минералов, а также для прогноза последовательности прохождения конкурирующих реакций, протекающих на границе раздела твердое тело – жидкость.

Как осуществить такой прогноз? Такой прогноз возможен только в том случае, если используется не суммарное значение  $\Delta_r G^0$ , а величина энергии разрушения кристаллической решетки взаимодействия сульфидов с окислителями  $\Delta_r G_I^0$  в сочетании с комплексобразующими реагентами, или отдельно комплексобразующих реагентов, где  $n$  в случае использования окислителей - число электронов, показывающих расход окислителей для разрушения 1 моль минерала. Если в качестве растворяющего реагента используются лиганды, то  $n$  характеризует число лигандов (при одинаковом составе комплексного соединения), необходимое для разрушения 1 моля минерала [6].

Методология нахождения значения  $\Delta_r G^0_1 = \Delta_r G^0/n$  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 затем рассчитывается изменение суммарной энергии Гиббса химической реакции взаимодействия одного данного минерала с различными реагентами  $\Delta_r G^0$ .



Затем для прогноза эффективно действующих окислителей в сочетании с лигандом составляется уравнение по ионно-электронному методу с учетом общего числа окисляющихся и восстанавливающих атомов, входящих в формулу данного минерала (сульфида). Определяются нужные количества электронов, эквивалентных расходу окислителя в молях для разрушения одного моля сульфида, исходя из электронного баланса.

После этого рассчитываются энергии разрушения кристаллической решетки минерала под действием растворителя  $\Delta_r G^0_1$ , делением значения суммарной энергии химической реакции  $\Delta_r G^0$  на нужные количества электронов, эквивалентных расходу окислителя в молях исходя из электронного баланса, для разрушения одного моля минерала (сульфида)  $\Delta_r G^0_1 = \Delta_r G^0 / n$ . На основании сравнения приведенного значения химического сродства  $\Delta_r G^0/n$  реакции взаимодействия минералов (сульфидов) с окислителями или лигандами составляется термодинамический ряд растворителей ("силы" окислителей или активности лигандов). Чем более отрицательные значения будут принимать  $\Delta_r G^0 / n$ , тем, соответственно, выше активность действующих реагентов. (таблица 7). В качестве примера рассмотрим процесс окисления висмута в различных окислителях. Таких примеров много.

По величинам  $\Delta_r G^0/n$ , для окисления одного моля висмута составляем термодинамический ряд по увеличению «силы» окислительной способности:



Из перечисленных окислителей, для окисления висмута наиболее эффективными окислителями являются  $\text{NaNO}_2 < \text{KClO}_3 < \text{NaOCl} < \text{Ca(OCl)}_2$ . В этом случае изменение энергии разрушения кристаллической решетки минерала т.е. приведенного значения химического сродства  $\Delta_r G^0/n$  зависит только от природы окислителей характеризующие интенсивность силы окислителей.

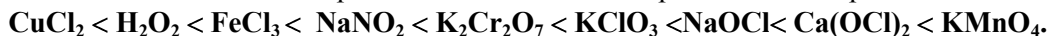
Таблица 7- Стандартное суммарное изменение энергии Гиббса химической реакции ( $\Delta_r G^0$ ) и приведенная величина изменений энергии Гиббса химической реакции окисления  $\Delta_r G^0/n$  висмута ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) с различными окислителями в солянокислой среде.

Реакции	Реакции $-\Delta_r G^0$ , кДж/моль	$\Delta_r G^0/n$ , кДж/моль n-число электронов эквивалентных расходу окислителя в пересчете на 1 моль сульфида
$\text{Bi}_2\text{S}_3 + 6\text{CuCl}_2 \rightarrow 6\text{CuCl} + 2\text{BiCl}_3 + 3\text{S}^0$	245,3	-41,0 n=6
$\text{Bi}_2\text{S}_3 + 6\text{FeCl}_3 \rightarrow 6\text{FeCl}_2 + 2\text{BiCl}_3 + 3\text{S}^0$	109	18,1 n=6
$\text{Bi}_2\text{S}_3 + 12\text{HCl} + 6\text{NaNO}_2 \rightarrow 6\text{NO} + 6\text{NaCl} + 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{BiCl}_3 + 3\text{S}^0$	544,2	90,7 n=6
$\text{Bi}_2\text{S}_3 + 8\text{HNO}_3 \rightarrow 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{Bi(NO}_3)_2 + 3\text{S}^0$	217	108,0 n=2
$\text{Bi}_2\text{S}_3 + 3\text{HClO} + 3\text{HCl} \rightarrow 2\text{BiCl}_3 + 3\text{S}^0 + 6\text{H}_2\text{O}$	656	218,6 n=3
$\text{Bi}_2\text{S}_3 + 3\text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{BiCl}_3 + 3\text{S}^0 + 6\text{H}_2\text{O}$	684	228 n=3
$\text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{KClO}_3 + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{BiCl}_3 + \text{KCl} + 3\text{S}^0 + 3\text{H}_2\text{O}$	498	498 n=1
$2\text{Bi}_2\text{S}_3 + 3\text{Ca(OCl)}_2 + 12\text{HCl} \rightarrow 4\text{BiCl}_3 + 3\text{CaCl}_2 + 6\text{S}^0 + 6\text{H}_2\text{O}$	1314,4	877 n=1,5
$5\text{Bi}_2\text{S}_3 + 6\text{KMnO}_4 + 48\text{HCl} \rightarrow 10\text{BiCl}_3 + 6\text{MnCl}_2 + 6\text{KCl} + 15\text{S}^0 + 24\text{H}_2\text{O}$	2796	2336 n=1,2

Надежность и точность любого теоретического прогноза подтверждаются экспериментально. Данный прогноз эффективности действия растворяющих реагентов при вскрытии труднорастворимых минералов на основе теоретического расчета  $\Delta_r G^0/n$  подтвердили по экспериментальным значениям стационарного потенциала системы «окислитель- электролит – электрод» и кинетическим данным, полученными опытным путем. (таблица 8).

При этом, чем больше значение стационарного потенциала, тем более сильным (активным) является окислитель. Так, сопоставление по абсолютной величине стационарных потенциалов окислителей указывает на то, что наиболее сильными окислителями являются перманганат калия, гипохлорит кальция и натрия, хлорат калия и нитрит натрия, следовательно эффективно

действующих окислителей надо искать среди этих окислителей в зависимости от вещественного состава исследуемого минерального сырья. Согласно экспериментальным данным окислители по увеличению величины стационарного потенциала можно расположить в ряд окислителей (1):



Прогноз последовательного прохождения конкурирующих реакций, протекающих на границе раздела твердое тело – жидкость

Также можно осуществить прогноз последовательного прохождения конкурирующих реакции, протекающих на границе раздела твердое тело – жидкость с использованием приведенного значения химического сродства  $\Delta_r G^0/n$ . Для подтверждения данного прогноза проведен многочисленный термодинамический анализ возможных химических реакций взаимодействия сульфидов с многими окислителями (таблицы 6), а также взаимодействия оксидов, силикатов с лигандами (таблица 8).

В этом случае методология нахождения приведенного значения химического сродства  $\Delta_r G^0/n$  для прогноза последовательности прохождения реакции и одновременно для прогноза различия реакционной способности минералов по отношению к данному реагенту заключается в том, что в этом случае исследуются взаимодействия уже различных минералов по отношению только к одному растворяющему реагенту. Затем рассчитываются также величины энергии разрушения кристаллической решетки минералов по отношению к данному реагенту  $\Delta_r G^0_1 = \Delta_r G^0/n$ . Результаты рассчитанных значений  $\Delta_r G^0/n$  для многих минералов в различных растворяющих реагентах показали, что различия реакционной способности твердых веществ (минералов) в каком-то данном растворителе можно прогнозировать по изменению  $\Delta_r G^0_1 = \Delta_r G^0/n$  химической реакции, если известны все продукты реакции. В качестве примера приводим процесс окисления сульфидов меди в окислителях хлорида железа (III), нитрита натрия, гипохлорита кальция.

Если судить по величинам  $\Delta_r G^0/n$ , расход окислителей в расчете на 1 моль для сульфидов меди наиболее эффективными окислителями являются  $\text{NaNO}_2 < \text{KClO}_3 < \text{NaOCl} < \text{Ca(OCl)}_2$ . В этом случае изменение энергии разрушение кристаллической решетки минерала зависит только от природы окислителей характеризующие интенсивность силы окислителей.

Приведенный термодинамический анализ реакции окисления сульфидов меди в растворе гипохлорита кальция (таблица 6, стр 6) показывает, что процесс окисления для них должен быть более глубоким. При этом больше отрицательное значение  $\Delta_r G^0/n$  для них указывает на легкость их протекания слева направо до конца, но последовательность прохождения процесса окисления этих сульфидов хорошо преследуется уменьшением отрицательных значений ( $\Delta_r G^0/n$ ) в ряду  $\text{Cu}_2\text{S} (\text{p}) > \text{Cu}_2\text{S} (\text{r}) > \text{Cu}_5\text{FeS}_4 > \text{Cu}_3\text{FeS}_3 > \text{CuS} > \text{CuFe}_2\text{S}_3 > \text{CuFeS}_2$ . С другой стороны, высокое отрицательное значение  $\Delta_r G^0_1$  указывает на уменьшение реакционной способности минералов и уменьшение последовательного прохождения конкурирующих реакций, протекающих на границе раздела твердое тело- жидкость.

Критерием верности разработанных принципов прогнозирования последовательности растворения вышеуказанных сульфидов меди (таблица 6), высказанных на основе прогноза выявленных термодинамических и кинетических закономерностей, служит и в этом случае эксперимент. Так, оказалось, что величина приведенного значения химического сродства  $\Delta_r G^0/n$  закономерно меняется при переходе от халькозина к халькопириту (таблица 6) и ход симбатен изменению кинетического параметра  $W$ , найденного в результате проведения эксперимента.

При сравнении «силы окислителей», ранее установленных на основе сравнения приведенного значения химического сродства  $\Delta_r G^0/n$ , был составлен такой ряд по уменьшению их активности:  $\text{Ca(OCl)}_2 > \text{Na(OCl)}_2 > \text{KClO}_3 > \text{NaNO}_2 > \text{H}_2\text{O}_2 > \text{FeCl}_3 > \text{CuCl}_2$ .

Из этого ряда нами использованы только окислители  $\text{Ca(OCl)}_2$ ,  $\text{NaNO}_2$  и  $\text{FeCl}_3$ , наиболее выгодные как в экономическом плане, так и в экологическом отношении.

Как видно из таблицы 6, значения  $\Delta_r G^0/n$  будут меняться тем сильнее (более отрицательное), при переходе от нитрита натрия до гипохлорита кальция, чем выше реакционная способность эффективно действующих реагентов. Из вышесказанного можно определить место и роль энергии разрушение кристаллической решетки твердого вещества (минерала) для оценки эффективности действующих реагентов для вскрытия труднорастворимых минералов, при изучении гетерогенных процессов, протекающих на границе раздела твердое тело-жидкость.

В системе окислитель ( $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ) – сульфид меди – вода при сравнении удельных скоростей показано, что реакционная способность исследованных сульфидов уменьшается в ряду:  $\text{Cu}_2\text{S} > \text{Cu}_5\text{FeS}_4 > \text{Cu}_3\text{FeS}_3 > \text{CuS} > \text{CuFeS}_2$ .

Таблица 8- Приведенная величина изменения энергии Гиббса химической реакции растворения минералов меди  $\Delta_f G^0/n$ , средние атомные энергии Гиббса образования минералов меди  $\Delta_f \bar{G}^0$  и кинетические характеристики процесса их растворения в 0,025 М растворе ЭДТА, порядок реакции почти равен единице

Минерал	Формула	$-\Delta_f G^0/n$ кДж/моль Расход ЭДТА в расчете на 1 моль минерала	$-\Delta_f \bar{G}^0$ , кДж/моль- атом	$K \cdot 10^8$ , $\text{с}^{-1}$	$W \cdot 10^{13**}$ моль/см <sup>2</sup> ·с <sup>-1</sup>	Извлече ние меди в % в 0,1 М ЭДТА**
Менаталлит	$\text{CuCl}_2$		57,3			100
Нонтокит	$\text{CuCl}$		59,6			98
Атакамит*	$\text{Cu}_4\text{Cl}_2(\text{OH})_6$	151,7	74,5	$794 \pm 9,0$	$691 \pm 31$	91
Брошантит*	$\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$	147,3	86,6	$562 \pm 7,0$	$501 \pm 18$	82
Малахит	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	114,1	90,0	$500 \pm 5,0$	$410 \pm 50$	71
Азурит	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	94,0	95,4	$250 \pm 2,1$	$340 \pm 20$	67
Хризоколла	$\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	37,0	150,9	$45 \pm 4,2$	$30 \pm 20$	42
Элит	$\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-81,7	156,4	$38 \pm 1,2$	$8,8 \pm 0,6$	36

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

\*\* 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.

Очень интересно то, что составленная на основе сопоставления удельной скорости последовательность окисления халькозина, борнита (I), борнита (II), ковеллина, халькопирита в растворе хлорида железа, нитрита натрия, гипохлорита кальция в вертикальном положении согласуется с ходом изменения величины приведенного значения химического сродства  $\Delta_f G^0/n$ , а также с ходом изменения величины средней атомной энергии Гиббса образования сульфидов  $-\Delta_f \bar{G}^0$ . В то время сопоставление в горизонтальном положении удельной скорости сульфидов меди окисления и приведенной величины химического сродства подтверждается “силы окислителей” составленная на основе стационарного потенциала в ряду  $\text{Ca}(\text{OCl})_2 > \text{NaNO}_2 > \text{FeCl}_3$ .

Следовательно сравнительный анализ данных, приведенных в таблице 6, показывает, что с увеличением скорости окисления сульфидов меди окислителями ряда  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ - $\text{NaNO}_2$ - $\text{FeCl}_3$  закономерно уменьшаются отрицательные значения приведенного химического сродства. Такое интересное соответствие термодинамики и кинетики позволяет получить новое полуэмпирическое соотношение  $\lg W = a \cdot \Delta_f G^0/n + b$ , где наблюдается симбатное изменение значение как  $-\Delta_f \bar{G}^0$ , и  $\Delta_f G^0/n$  с изменением скорости процесса. Это соотношение указывает на то, что, зная величину как  $-\Delta_f \bar{G}^0$ , и  $\Delta_f G^0/n$ , можно экспериментально не определять скорость процесса.

Таким образом, термодинамический анализ на примере процесса окисления вышеуказанных сульфидов меди в изученных окислителях  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ , в солянокислой среде показал, что

по величине  $\Delta_f G^0/n$  пересчете на 1 моль сульфида удается осуществить количественный прогноз эффективности пригодности тех или других окислителей для вскрытия вышеперечисленных термодинамически устойчивых сульфидов.

Количественная оценка реакционной способности вышеуказанных минералов подтвердилась по величинам констант скорости (порядок реакции почти равен единице), удельной скорости, найденных в кинетическом режиме с учетом изменения поверхности в процессе их растворения с монодисперсными частицами крупностью  $-0,104+0,074$  мм.

Из вышесказанного следует заключить, что средняя атомная энергия Гиббса образование минералов  $\Delta_f \bar{G}^0$  и химическое сродство  $\Delta_f G^0/n$  всегда будет иметь тот же последовательность, что и скорость процесса иначе говоря, последовательность изменения  $\Delta_f G^0/n$  будет совпадать с последовательностью изменения скорости процесса, тем более нами ранее установлено новое эмпирическое соотношение между  $\lg W = a\Delta_f \bar{G}^0 + b$ , то между  $\Delta_f \bar{G}^0$  и  $\Delta_f G^0/n$  также существует взаимосвязь  $\Delta_f \bar{G}^0 = a\Delta_f G^0/n + b$ . Следовательно, количественную реакционную способность твердых веществ (минералов) в данном растворителе можно прогнозировать по изменениям приведенной величины энергии Гиббса химической реакции, даже не определяя скорость процесса. Наблюдаем аналогичное понижение реакционной способности в ряду указанных минералов меди как в случае при сопоставлении  $\Delta_f \bar{G}^0$ . В качестве примера для подтверждения факт соответствия  $\Delta_f G^0/n$  и  $\Delta_f \bar{G}^0$  можно показать при изучении взаимодействия сульфидов меди с окислителями (таблица 6) и окисленных соединений меди в лиганде –ЭДТА (таблица 8). Приводимые данные не только по извлечению меди из твердой фазы минералов в раствор, но и кинетическими характеристиками при прочих равных условиях, экспериментально подтверждают ряды реакционной способности минералов, составленные на основе их средней атомной энергии Гиббса образование  $\Delta_f \bar{G}^0$  и приведенного значение химического сродства  $\Delta_f G^0/n$ , т.е. на основе теоретического прогноза (таблицы 6-8). Таким образом как показано выше, ход изменения средней атомной энергии Гиббса образование не которых сульфидов, как и в случае окисленных соединений меди и ход изменения приведенного значения химического сродства растворения их в соответствующих реагентах совпадают. Таких примеров множество.

Как показано выше, действительно, надежность нашего прогноза на основе  $\Delta_f G^0/n$  подтвердилась экспериментально на основе сравнения кинетических данных, т.е. изменение величины  $\Delta_f G^0/n$  симбатно изменению кинетических параметров  $W$

Так же мы впервые обнаружили факт соответствия  $\Delta_f G^0/n$  и  $\Delta_f \bar{G}^0$  при изучений взаимодействия минералов меди, бериллия, сурьмы, свинца, висмута, цинка, свинца, сурьмы урана, вольфрама и др. в различных растворителях. Из курса физической химии известно, что  $\Delta_f \bar{G}^0$  и  $\Delta_f G^0/n$  не тождественны, это величина в курсе физической химии не рассматривается. Эти два параметра характеризуют различные свойства системы: первый – суммарная энергия реакции (процесс растворения или окисления), а второй – общая энергия процесса образования веществ из простых. Наблюдаемый факт соответствия между  $\Delta_f \bar{G}^0$  и  $\Delta_f G^0/n$  процессов растворения (окисления) минералов различных реагентах нашли свои объяснение. Впервые обнаруженные факты соответствия  $\Delta_f \bar{G}^0$  и  $\Delta_f G^0/n$  указывает на правомерность сопоставимости термодинамических процессов образования и растворения (окисления) в пределах однотипных реакций « $\Delta_f \bar{G}^0$  и  $\Delta_f G^0/n$ » (таблицы 6-8). Установленный факт соответствия  $\Delta_f \bar{G}^0$  и  $\Delta_f G^0/n$  на многочисленных приметах сульфидов и минералов меди, бериллия, висмута, железосодержащих сульфидов имеет важное прикладное значение для предсказания последовательности протекания конкурирующих процессов в пределах однотипных реакций, когда строго количественная оценка термодинамических характеристик процессов растворения в частности  $\Delta_f G^0/n$  бывает зачастую невозможна из-за неопределенности состава продуктов реакции.

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 Гиббса образования» (третье положение).

Научное и практическое значение данного проекта, заключающегося в разработке общих принципов прогнозирования, состоит в том, что он дает возможность научно обоснованно вести поиск оптимальных условий избирательного растворения минералов (твердых веществ) с наименьшими затратами времени.

В этом заключается новизна предлагаемого исследования. Новизна и оригинальность данного исследования заключается в том, что к настоящему времени в мире не существует общих научных принципов управления физико-химическими процессами, протекающими на границе раздела твердое тело – жидкость.

Перспективность данной теоретической концепции открывает новые возможности в области прогнозирования различия реакционной способности твердых веществ и различия в скоростях растворения ранее неизученного минерального сырья.

### **Закономерность изменения интенсивности эффекта гальванического действия между ульфидами в гидрохимических процессах) открытие № 255.**

Критический анализ литературных данных показывает, что причины возникновения гальванического эффекта между двумя различными сульфидами в водной среде до сих пор не получили своего объяснения, а имеющиеся отдельные разрозненные результаты по изучению этого эффекта противоречивы. Не выяснен и механизм возникновения эффекта и влияние различных факторов на него, отсутствует также количественная закономерность действия гальванического эффекта между сульфидами, имеющая существенное значение для понимания сути ряда фундаментальных геохимических, гидрометаллургических процессов, протекающих в условиях флотации, а также в химическом фазовом анализе при селективном переводе одного сульфида в раствор в присутствии других.

На основании систематических исследований термодинамических, кинетических, электрохимических характеристик взаимного влияния сульфидов в водной среде, в частности, влияния пирита на характер окисления сульфидов меди, галенита и влияния сульфидов на процесс окисления халькозина в различных комплексобразующих реагентах впервые установлены факторы, обуславливающие эффект гальванического действия:

Установлено, что возникновение и интенсивность эффекта гальванического действия обусловлены общей массовой долей железа в составе сульфидов в ряду  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4 < \text{Cu}_3\text{FeS}_3 < \text{FeAsS} < \text{CuFe}_2\text{S}_3 < \text{CuFeS}_2 < \text{FeS}_2$  (марказит)  $< \text{FeS}_2$  (пирит). Данное явление никем раньше не обнаружено.

На основе установленной закономерности действия гальванического эффекта между сульфидами разработан общий принцип урегулирования эффекта гальванического действия сульфидов применительно к условиям гидрохимических процессов (гидрометаллургии, флотации, химической технологии, химического обогащения с применением селективно действующих растворителей), который открывает широкую перспективу использования результатов данного исследования для решения задач практического характера.

Интерпретирован и объяснен физический смысл действия гальванического эффекта между сульфидами в водной среде. Интенсивность эффекта гальванического действия сульфидов обусловлена общей массовой долей железа в составе сульфидов в ряду  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4 < \text{Cu}_3\text{FeS}_3 < \text{FeAsS} < \text{CuFe}_2\text{S}_3 < \text{CuFeS}_2 < \text{FeS}_2$  (марказит)  $< \text{FeS}_2$  (пирит). Чем выше массовая доля железа в составе сульфидов, тем интенсивнее проявляется действие гальванического эффекта между сульфидами. Более детальное исследование этого эффекта помогло выяснить причину наблюдаемого явления и объяснить физический смысл эффекта гальванического действия между сульфидами, содержащими железо, одновременно зависящего от типа структур и химической связи и от таких факторов, как pH раствора и природа комплексобразующего реагента.

Следовательно, регулирование эффекта гальванического действия железосодержащих сульфидов с помощью комплексобразующих реагентов может быть использовано для повышения селективности растворения одного сульфида или группы сульфидов в присутствии других (из руд и продуктов их переработки) в условиях гидрометаллургического процесса и уменьшения этого эффекта в условиях флотации. Нами установлено, что эффект гальванического действия сульфидов в изученных реагентах неодинаков и возникает не между всеми сульфидами.

Сущность предлагаемого открытия состоит в том, что экспериментально установлена неизвестная ранее закономерность в изменении интенсивности эффекта гальванического действия

между сульфидами в комплексообразующих реагентах, заключающаяся в том, что возникновение и интенсивность эффекта гальванического действия закономерно меняются в зависимости от общей массовой доли железа, содержащегося в составе сульфидов, и одновременно от таких факторов, как pH раствора, природа комплексообразующего реагента, особенности структуры и тип химических связей в сульфидах.

### Литература

- 1 Оспанов Х.К. Термодинамика и кинетика гетерогенных (неравновесных) химических процессов: уч. Пособие; издание 2-е, перераб. и доп.; под ред. академика Харитонов Ю.Я. Алматы: Комплекс, 2006. –328 с.
- 2 Оспанов Х.К. Теория управления физико-химических процессов на границе раздела фаз твердое-жидкость и перспективы ее использования. – Алматы: Комплекс, 2004. - 125 с.
- 3 Physical and Chemical foundations for selective dissolution of minerals. - London: Flint River, 2004. – 175 p.
- 4 Ospanov. Kh. K. A general principle of controlling the effect of galvanic action between sulphides under the conditions of a hydrochemical process. - London: Flint River, 2004. – 68 p.
- 5 Ospanov. Kh. K. Average atomic Gibbs energy of formation of minerals and its perspective in different fields of science. - London: Flint River, 2004. – 68 p.
- 6 Оспанов. Х.К. О новых свойствах химического сродства. Вестник КазГУ им. аль-Фараби, сер. хим.№ (59), 2010. С. 138-145.

### ҚАТТЫ ЗАТ ПЕН СҰЙЫҚ ЗАТТЫҢ ШЕКАРАСЫНДАҒЫ ЖҮРЕТІН ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ТЕОРИЯСЫ ЖӘНЕ КЕЛЕКШЕКТЕГІ НӘТИЖЕСІ ҰСЫНАДЫ

Х.К. Оспанов

*Қатты заттардың реакцияға түсу қабілетінің теориясы ұсынылды. Қатты зат пен сұйық заттың шекарасындағы жүретін реакцияларының химиялық ұқсастықтың жаңа қасиетінің мәліметтері арқылы тиімді әсер етуші реагенттердің және қатты дене-сұйық фазааралық шекарасындағы бәсекелес реакциялардың жүруінің болжауы табылды. Сульфидтердің арасындағы гольваникалық эффектіннің әсерінің заңдылығы табылды.*

### THEORY OF CONTROLLING. A PHYSICO-CHEMICAL PROCESS-TAKING PLACE AT THE INTERFACE SOLID-LIQUID.

Kh.K. Ospanov

*The general principle of predicting the difference in reactivity's of minerals. New properties of chemical affinity permitting to realize the predict of efficiently working reagents, the predict of sequential passing of competing reactions proceeds on solid – liquid interface were discovered, and limitation of chemical affinity was explained. The regularity of change in the intensity of the effect of galvanic action between sulphides in hydro chemical processes.*

УДК 514.124.

### 1,2-ДИМЕТИЛ-4-ФЕНИЛЭТИНИЛ-4-ОКСИ-ТРАНС-ДЕКАГИДРОХИНОЛИН ТУЫНДЫЛАРЫНЫҢ СИНТЕЗІ ЖӘНЕ ҚҰРЫЛЫСЫ

М.А. Оспанов, Р.И. Басқұмбаев, Н. Келжанова, Ж.А. Абилов, М.Ж. Тұрмұханова

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қаласы, [meiro\\_89@mail.ru](mailto:meiro_89@mail.ru)

*N-CH<sub>3</sub>-орынбасқан транс-декагидрохинолиндердің фенилацетиленді жаңа туындыларының жеке этимерлерінің құрылысы анықталды.*

Қазіргі таңда медицина ғылымының және денсаулық сақтаудың негізгі мақсаттары ауруларға қарсы жаңа препараттар шығару болып табылады. Осыны шешу кезінде органикалық химияның және фармакологияның маңызы өте зор. Барлық елдерде органикалық қосылыстардың әр түрлі класстарын қарқынды зерттеу жүргізілуде. Зерттеудің мақсаты жансыздандыратын препараттар анальгетиктер мен анестетиктер табу және синтездеп алу. Бұл қазіргі қолданылып жүрген жансыздандыратын