

УДК 669.725.3

**Д.В. Миних, Г.А. Реутова, В.И. Самойлов,
Н.А. Куленова, А.Н. Борсук**

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК БЕРИЛЛА

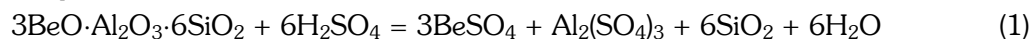
На основе метода Латимера и с использованием установленной зависимости энтальпии образования берилла от его энтропии рассчитаны стандартные термодинамические характеристики берилла – энтропия, энтропия образования и энтальпия образования.

Ключевые слова: берилл, энтропия, энтальпия, энергия Гиббса.

Берилл ($3\text{BeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$) – химически стойкий силикат к действию серной кислоты. Поэтому в гидрометаллургии бериллия перед вскрытием берилла серной кислотой его подвергают энергоёмкой и дорогостоящей подготовке. С целью удешевления процесса в работе [1] проведены поисковые экспериментальные исследования, направленные на разработку технологии непосредственного вскрытия берилла серной кислотой. Вместе с тем, возникли трудности при термодинамическом анализе и научном обосновании результатов этих исследований. Эти трудности связаны с отсутствием в справочной литературе термодинамических характеристик берилла – его стандартных энтальпии образования $\Delta H^\circ_{298(б)}$, энтропии $S^\circ_{298(б)}$, и энтропии образования $\Delta S^\circ_{298(б)}$.

В данной работе выполнен расчёт $\Delta H^\circ_{298(б)}$, $S^\circ_{298(б)}$ и $\Delta S^\circ_{298(б)}$.

На начальном этапе оценивалась энергия Гиббса образования берилла $\Delta G^\circ_{298(б)}$ с использованием предложенного уравнения взаимодействия берилла с серной кислотой [2]:



Изменение энергии Гиббса реакции (1) $\Delta G^\circ_{298(р-ции)}$ связано с изменением энтальпии $\Delta H^\circ_{298(р-ции)}$ и энтропии $\Delta S^\circ_{298(р-ции)}$ указанной реакции (при $T = 298 \text{ K}$) уравнением Гиббса-Гельмгольца:

$$\Delta G^\circ_{298(р-ции)} = \Delta H^\circ_{298(р-ции)} - T\Delta S^\circ_{298(р-ции)},$$

Для определения $\Delta H^\circ_{298(р-ции)} = \Sigma\Delta H^\circ_{298(прод.)} - \Sigma\Delta H^\circ_{298(исх.)}$ требуется найти $\Sigma\Delta H^\circ_{298(прод.)} = 3\Delta H^\circ_{298}[\text{BeSO}_4] + \Delta H^\circ_{298}[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] + 6\Delta H^\circ_{298}[\text{SiO}_2] + 6\Delta H^\circ_{298}[\text{H}_2\text{O}]$

$$\text{и } \Sigma\Delta H^\circ_{298(исх.)} = \Delta H^\circ_{298}[3\text{BeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2] + 6\cdot\Delta H^\circ_{298}[\text{H}_2\text{SO}_4].$$

При расчёте $\Delta S^\circ_{298(р-ции)} = \Sigma S^\circ_{298(прод.)} - \Sigma S^\circ_{298(исх.)}$ необходимо определить

$$\Sigma S^\circ_{298(прод.)} = 3S^\circ_{298}[\text{BeSO}_4] + S^\circ_{298}[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] + 6S^\circ_{298}[\text{SiO}_2] + 6S^\circ_{298}[\text{H}_2\text{O}]$$

$$\text{и } \Sigma S^\circ_{298(исх.)} = S^\circ_{298}[3\text{BeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2] + 6S^\circ_{298}[\text{H}_2\text{SO}_4].$$

По стандартным значениям энтальпии образования ΔH°_{298} и энтропии S°_{298} исходных веществ и продуктов реакции (1) (таблица) рассчитаны изменения энергии системы $\Delta H^\circ_{298(р-ции)}$, беспорядка в результате реакции $\Delta S^\circ_{298(р-ции)}$ и энергии Гиббса реакции $\Delta G^\circ_{298(р-ции)}$, составившие:

Стандартные энтальпии образования ΔH°_{298} и энтропии S°_{298} при 298 К

Исходные вещества и продукты реакции (1)	ΔH°_{298} , кДж/моль	S°_{298} , Дж/(моль·К)	Литературный источник
$3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ (т)	–	–	Нет данных
H_2SO_4 (ж)	–814,42	157,458	[3]
BeSO_4 (т)	–1201,2	90,3	[3]
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (т)	3448,116	240,24	[3]
SiO_2 (т)	–862,68	42,0	[3]
H_2O (ж)	–286,93	70,207	[3]

$$\Delta H^{\circ}_{298(\text{р-ции})} = -\Delta H^{\circ}_{298(6)} - 9062,78 \text{ (кДж/моль)},$$

$$\Delta S^{\circ}_{298(\text{р-ции})} = -S^{\circ}_{298(6)} + 0,239 \text{ (кДж/моль·К)},$$

$$\Delta G^{\circ}_{298(\text{р-ции})} = 298S^{\circ}_{298(6)} - \Delta H^{\circ}_{298(6)} - 9134 \text{ (кДж/моль)} \quad (2)$$

Движущая сила реакции определяется изменением её энергии Гиббса $\Delta G^{\circ}_{298(\text{р-ции})}$:

$$\Delta G^{\circ}_{298(\text{р-ции})} = \Sigma \Delta G^{\circ}_{298(\text{прод.})} - \Sigma \Delta G^{\circ}_{298(\text{исх.})},$$

$$\text{где } \Sigma \Delta G^{\circ}_{298(\text{прод.})} = 3\Delta G^{\circ}_{298}[\text{BeSO}_4] + \Delta G^{\circ}_{298}[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] + 6\Delta G^{\circ}_{298}[\text{SiO}_2] + 6\Delta G^{\circ}_{298}[\text{H}_2\text{O}],$$

$$\Sigma \Delta G^{\circ}_{298(\text{исх.})} = \Delta G^{\circ}_{298}[3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2] + 6\Delta G^{\circ}_{298}[\text{H}_2\text{SO}_4].$$

По справочным материалам [3] в данной работе рассчитаны значения $\Sigma \Delta G^{\circ}_{298(\text{прод.})}$, $\Sigma \Delta G^{\circ}_{298(\text{исх.})}$ и определена зависимость $\Delta G^{\circ}_{298(\text{р-ции})} = f[\Delta G^{\circ}_{298(6)}]$:

$$\Delta G^{\circ}_{298(\text{р-ции})} = -\Delta G^{\circ}_{298(6)} - 8524,1 \text{ (кДж/моль)} \quad (3)$$

Берилл при стандартных условиях растворяется в серной кислоте (хотя и крайне медленно) [1]. Поэтому реакция (1) термодинамически вероятна. Тогда из выражения (3) получаем:

$$-\Delta G^{\circ}_{298(6)} - 8524,1 < 0, \quad \text{а } \Delta G^{\circ}_{298(6)} > -8524,1 \text{ кДж/моль.}$$

Кроме того, из уравнений (2) и (3) следует равенство:

$$298S^{\circ}_{298(6)} - \Delta H^{\circ}_{298(6)} - 9134 = -\Delta G^{\circ}_{298(6)} - 8524,1.$$

После преобразования данного равенства получаем:

$$\Delta G^{\circ}_{298(6)} = \Delta H^{\circ}_{298(6)} - 298\Delta S^{\circ}_{298(6)}, \quad (4)$$

где $\Delta S^{\circ}_{298(6)} = S^{\circ}_{298(6)} - 2,05$ кДж/(моль·К). В этом выражении постоянная 2,05 представляет собой суммарную энтропию исходных веществ (бериллия, алюминия, кремния и кислорода) с учётом стехиометрии образования моля берилла. Расчёт суммарной энтропии указанных исходных веществ по справочным данным [3] подтверждает правильность сделанных расчётов.

Величину $\Delta G^{\circ}_{298(6)}$ можно также оценить, рассчитав изменение энергии Гиббса реакции разложения берилла с образованием фенакита ($2\text{BeO} \cdot \text{SiO}_2$), хризоберилла ($\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) и оксида кремния:



Сумма стандартных значений $\Delta G^{\circ}_{298(\text{прод.})}$ продуктов реакции (5), приведённых в справочной литературе [3, 4] составляет – 8243,8 кДж/моль, а значение $\Delta G^{\circ}_{298(\text{р-ции})}$ для реакции (5):

$$\Delta G^{\circ}_{298(\text{р-ции})} = \Sigma \Delta G^{\circ}_{298(\text{прод.})} - \Sigma \Delta G^{\circ}_{298(\text{исх.})} = -8243,8 - \Delta G^{\circ}_{298(6)}.$$

Так как при стандартных условиях реакция (5) термодинамически неосуществима, для неё $\Delta G^{\circ}_{298(p-ции)} > 0$. Следовательно, $\Delta G^{\circ}_{298(6)} < -8243,8$ кДж/моль.

Таким образом, ориентировочный расчёт величины $\Delta G^{\circ}_{298(6)}$, выполненный с использованием уравнений (1) и (5), показывает, что эта величина находится в пределах от -8524 кДж/моль до -8244 кДж/моль и составляет -8384 ± 140 кДж/моль. После подстановки данного значения $\Delta G^{\circ}_{298(6)}$ в выражение (4) и последующего преобразования этого выражения получено соотношение между стандартными значениями энтальпии образования берилла и энтропией берилла:

$$\Delta H^{\circ}_{298(6)} = 298S^{\circ}_{298(6)} - (8995 \pm 140), \text{ кДж/моль.} \quad (6)$$

На заключительном этапе работ рассчитана величина $S^{\circ}_{298(6)}$ с использованием метода Латимера [5] – наиболее распространённого из методов приближённого расчёта энтропии кристаллических соединений. По этому методу энтропию комплексного соединения рассчитывают через энтропию аниона данного соединения; энтропия аниона, в свою очередь, определяется как функция средней величины зарядов положительных ионов соединения.

Сложные комплексные кремнекислородные анионы также характеризуются индивидуальной энтропией в кристаллическом веществе. Что касается берилла $[\text{Al}_2\text{Be}_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})]$, то энтропия его комплексного аниона $[\text{SiO}_3]^{2-}$ равна $46,89$ Дж/(моль·К) [5]. Энтропия берилла $S^{\circ}_{298(6)}$ может быть рассчитана по принципу аддитивности, использованному в методе Латимера [5]:

$$S^{\circ}_{298(6)} = 2S^{\circ}_{298}[\text{Al}] + 3S^{\circ}_{298}[\text{Be}] + 6S^{\circ}_{298}[\text{SiO}_3]^{2-} = 2 \cdot 33,5 + 3 \cdot 18 + 6 \cdot 46,89 = 0,4 \text{ кДж/(моль·К).}$$

После подстановки установленного значения $S^{\circ}_{298(6)}$ в уравнение (6) рассчитана величина $\Delta H^{\circ}_{298(6)}$:

$$\Delta H^{\circ}_{298(6)} = 298 \cdot 0,4 - 8995 \pm 140 = -8875,8 \pm 140 \text{ кДж/моль,}$$

Стандартная энтропия образования берилла $\Delta S^{\circ}_{298(6)}$ определена по реакции:



После подстановки вычисленного значения $S^{\circ}_{298(6)}$ и справочных данных [5] в выражение:

$$\Delta S^{\circ}_{298(6)} = S^{\circ}_{298(6)} - 3S^{\circ}_{298}[\text{Be}] - 9S^{\circ}_{298}[\text{O}_2] - 2S^{\circ}_{298}[\text{Al}] - 6S^{\circ}_{298}[\text{Si}]$$

получено значение $\Delta S^{\circ}_{298(6)} = -1,524$ кДж/(моль·К).

Установленные в данной работе значения $\Delta S^{\circ}_{298(6)} = -1,524$ кДж/(моль·К), $\Delta H^{\circ}_{298(6)} = -8875,8 \pm 140$ кДж/моль, $S^{\circ}_{298(6)} = 0,4$ кДж/(моль·К) позволили определить величину $\Delta G^{\circ}_{298(6)} = -8421,65 \pm 140$ кДж/моль (по уравнению Гиббса-Гельмгольца). Данная величина соответствует её значению, рассчитанному независимо от нас в работе [6]: $\Delta G^{\circ}_{298(6)} = -8513$ кДж/моль. Таким образом, подтверждена правильность выполненных расчётов $\Delta G^{\circ}_{298(6)}$, $S^{\circ}_{298(6)}$, $\Delta H^{\circ}_{298(6)}$ и $\Delta S^{\circ}_{298(6)}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Самойлов В.И.* Экспериментальная разработка перспективных химических методов извлечения бериллия и лития из минерального сырья. – Усть-Каменогорск: Медиа-Альянс, 2006. – 551 с.
2. *Самойлов В.И., Куленова Н.А., Шерегедя З.В. и др.* Предварительная оценка кинетики и термодинамики взаимодействия берилла с серной кислотой // Научни Дни – 2008: Материали за IV Международна научна практична конференция. – София: Бял ГРАД-БГ, 2008. – Т. 16. С. 24-30.
3. *Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф.* Краткий справочник по химии. – Киев: Наукова думка, 1974. – 660 с.
4. *Булах А.Г., Булах К.Г.* Физико-химические свойства минералов и компонентов гидроминерального сырья. – Л.: Недра, 1978. – 167 с.
5. *Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л.* Справочник термодинамических величин. – М.: Атомиздат, 1976, 240 с.
6. *Оспанов Х.К.* Термодинамика и кинетика гетерогенных процессов. – КазГУ, 1989, 154 с. **ПАБ**

Коротко об авторах

Самойлов В.И. – кандидат технических наук, инженер-исследователь, АО «Ульбинский металлургический завод», центральная научно-исследовательская лаборатория (Усть-Каменогорск, Казахстан),

Куленова Н.А. – кандидат технических наук, зав. кафедрой, Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д. Серикбаева (Усть-Каменогорск, Казахстан), NKulenova@ektu.kz,

Миних Д.В. – магистратура Восточно-Казахстанского государственного технического университета им. Д. Серикбаева (Усть-Каменогорск, Казахстан), (7232) 540911

Борсук А.Н. – директор Бериллиевого производства, АО «Ульбинский металлургический завод», Бериллиевое производство (Усть-Каменогорск, Казахстан), (3232) 298103, 475043

Реутова Г.А. – доцент кафедры «Химия, металлургия и обогащение», Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д. Серикбаева (Усть-Каменогорск, Казахстан), (7232) 540911



**ДИССЕРТАЦИИ
ТЕКУЩАЯ ИНФОРМАЦИЯ О ЗАЩИТАХ ДИССЕРТАЦИЙ
ПО ГОРНОМУ ДЕЛУ И СМЕЖНЫМ ВОПРОСАМ**

Автор	Название работы	Специальность	Ученая степень
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГОРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ			
АЗИМОВ Ойбек Ахмадович	Повышение эффективности дезинтеграции минерального сырья с использованием магнитно-импульсной обработки	25.00.13	к.т.н.