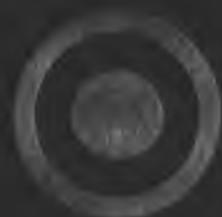


М. А. Меретуков
К. С. Санакулов
А. В. Зими
Ш. А. Арустамян

ЗОЛОТО:

химия для металлургов
и обогатителей



«Руда и Металлы»
Издательский дом



М. А. Меретуков
К. С. Санакулов
А. В. Зимин
М. А. Арустамян

Золото:
химия для металлургов
и обогатителей

2/3

NDKI Axborot-resurs narkazi
INV № 6/4.

Москва
Издательский дом «Руда и Металлы»
2014

академических журналов, например в работе [1]. Единственной публикацией, целиком посвященной физико-химическим основам процессов, используемых в гидрометаллургии золота (на английском языке), является книга [2]. Однако в этой, в целом очень полезной, книге не отражены последние достижения при изучении электрохимического поведения золота в таких процессах, как ионообменная и угольная сорбция, а также отсутствуют сведения о наносостоянии золота.

Среди недавних зарубежных обзорных публикаций можно отметить работы [3–5].

Помимо того, что эти книги труднодоступны, они в основном ориентированы на теоретическую химию золота применительно к медицине, фармацевтике, получению новых соединений и материалов с особыми свойствами.

Поэтому авторы предприняли попытку соединить в одной монографии современные представления о химии золота и физико-химических основах процессов, на которых базируются гидрометаллургические схемы переработки золотосодержащих руд.

Основой для содержания монографии стали дополненные и переработанные разделы таких работ авторов, как [6–11].

Помимо этого, в монографии использованы многочисленные публикации в отечественной и зарубежной книжной и журнальной технической литературе.

Один из основных разделов монографии посвящен наносостоянию золота, где характеризуются возможные проявления этого состояния в природных объектах и в технологических операциях. Вероятно, что наличие нанозолота в рудах и полупродуктах металлургического производства может определить появление такой отрасли, как нанометаллургия.

Вместе с тем в монографию по ряду причин не включен ряд гидрометаллургических процессов, имеющих химическую основу, но, по мнению автора, менее значимых. Кроме того, процессы, исключенные из рассмотрения, хорошо описаны в научной литературе, доступной для русского читателя. Так, с основами процессов механохимического активирования, хлоридовозгонки и извлечения золота из растворов с помощью растений (фитоэкстракция) и метода «молекулярного распознавания» можно ознакомиться в упомянутой выше книге [10], а с процессом жидкостной экстракции золота — в книге [12].

Авторы также учитывали, что часть процессов, используемых при аффинаже и при переработке вторичного золотосодержащего сырья, являются химическим аналогом процессов, рассмотренных в моно-

графии. Среди таких процессов, в частности, находятся гидрохлорирование, кислотная обработка и электролиз.

Можно также отметить, что хлорный аффинаж в расплаве (процесс Миллера) рассмотрен в книге [13], электролиз тиомочевинных элюатов – в книге [14], а электролиз цианидных элюатов – в книге [8].

Библиографический список

1. Бучаченко А. Л. // Успехи химии. 2003. Т. 72, № 5. С. 419–437.
2. Marsden J., House I. The chemistry of gold extraction. – New York : Horwood, 1993.
3. Schmidbauer H. Gold: chemistry, biochemistry and technology. – New York : John Wiley & Sons, 1999.
4. Modern supramolecular gold chemistry: gold – metal interactions and applications / ed. A. Laguna. – New York : John Wiley & Sons, 2008.
5. Gold chemistry: applications and future directions in the life sciences / ed. F. Mohr. – New York : John Wiley & Sons, 2009.
6. Котляр Ю. А., Меретуков М. А., Стрижко Л. С. Металлургия благородных металлов : учебник. В 2 кн. Кн. 1. – М. : МИСиС, Руда и Металлы, 2005. – 432 с.
7. Меретуков М. А., Цепин М. А., Воробьев С. А., Сырков А. Г. Кластеры, структуры и материалы наноразмера. – М. : Руда и Металлы, 2005. – 128 с.
8. Меретуков М. А. Активные угли и цианистый процесс. – М. : Руда и Металлы, 2007. – 288 с.
9. Меретуков М. А. Золото и природное углеродистое вещество. – М. : Руда и Металлы, 2007. – 112 с.
10. Меретуков М. А. Золото: химия, минералогия, металлургия. – М. : Руда и Металлы, 2008. – 528 с.
11. Меретуков М. А., Рудаков В. В., Злобин М. Н. Геотехнологические исследования для извлечения золота из минерального и техногенного сырья. – М. : Горная книга, 2011. – 438 с.
12. Меретуков М. А. Процессы жидкостной экстракции в цветной металлургии. – М. : Металлургия, 1985. – 221 с.
13. Масленицкий И. Н., Чугаев Л. В., Борбат В. Ф., Никитин М. В., Стрижко Л. С. Металлургия благородных металлов. – М. : Металлургия, 1987. – 432 с.
14. Стрижко Л. С. Металлургия золота и серебра : учебное пособие для вузов. – М. : МИСиС, 2001. – 336 с.

ВВЕДЕНИЕ

Краткая история развития химии золота

За длительный исторический период, в течение которого человек изучал поведение различных минеральных и органических веществ, контактирующих с водой, сформировались понятия растворимости и нерастворимости, что обусловило поиск эффективных растворителей. На базе этих длительных экспериментов возникли химия растворов и гидрометаллургия.

В доисторические времена не были известны такие растворители золота, как цианидные¹ или царсководочные, однако к гидрометаллургическим можно отнести некоторые операции с участием золота, сопровождавшиеся химическими реакциями.

Такой операцией, например, являлось поверхностное «обеднительное» золочение. В соответствии с этим уникальным для того времени процессом с поверхности природного золотого сплава с помощью органических кислот растительного происхождения селективно растворяли серебро и медь. Это позволяло резко повышать концентрацию золота в поверхностном слое, получать изделие с необходимым оттенком цвета и увеличивать его коррозионную устойчивость [2–4].

История «обеднительного» золочения начинается с IV тысячелетия до н. э.: оно было идентифицировано при анализе предметов, обнаруженных в королевских усыпальницах в Уре (III тысячелетие до н. э. [3]), и при раскопках в Ливане [5] и Месопотамии [6]. Позже этот способ золочения использовали древние мастера в Центральной и Южной Америке [7].

Основываясь на тех же принципах, в Древнем Египте при аффинаже использовали способ «мокрого» разделения золота и серебра — квартование. Возможно, что для этого сплав измельчали, после чего для селективного растворения серебра использовали смеси, включавшие природные органические кислоты [8, 9].

Древние египтяне окрашивали орнаменты, используя свойство золота изменять оттенок в зависимости от содержания примесей при кон-

¹ В Древнем Египте в качестве яда использовали синильную кислоту, выделявшуюся при кипячении листьев персикового дерева в воде [1].

такте с определенными реагентами (за счет реакций с растворами меди, железа и др.). Подбором реагентов удавалось добиваться таких оттенков цвета изделия, как красный, коричневый, пурпурный и серый [10]. Так, например, розовый оттенок египтяне получали, погружая золотое изделие в раствор соли железа и затем нагревая его. Такая обработка приводила к образованию на поверхности тонкого полупрозрачного слоя, который определял появление необычной окраски золота [10].

Следующим этапом развития химии золота следует считать достижения в алхимическом направлении, которое зародилось в IV в. до н. э. в Александрийской академии в Египте. В этот период главными объектами изучения алхимии, в основе которой лежали представления Аристотеля о превращениях элементов, являлись металлы, например, была разработана символика, в соответствии с которой каждому из семи известных тогда металлов соответствовало определенное небесное тело (золоту «досталось» Солнце).

К числу практических достижений греко-египетских алхимиков следует отнести использование усовершенствованного процесса амальгамации для извлечения золота из руд и разработку способа очистки золота купелированием [11].

Главные практические вклады алхимии в науку приходятся на VIII–XII вв. в арабском мире и на XII–XIV вв. в Европе [12, 13]. В это время впервые получены соединения, играющие важную роль в химии и гидрометаллургии золота: серная, соляная и азотная кислоты, берлинская лазурь и др. Было создано самое разнообразное лабораторное оснащение – стаканы, колбы, чаши, шипцы, воронки, ступки, песчаная и водяная бани, волосяные и полотняные фильтры, специализированные печи. Подробно изучены такие процессы, как дистилляция, возгонка, растворение, осаждение, измельчение и прокаливание до постоянной массы. Значительно расширен перечень веществ, используемых в лабораторной практике, среди них: нашатырь NH_4Cl , сулема HgCl_2 , селитра, бура, оксиды и соли металлов, сульфиды мышьяка и сурьмы.

В 1270 г. итальянский алхимик Фиданца (Бонавентура) определил, что смесь кислот, именуемая царской водкой, способна растворять золото [14].

Химия цианогенных соединений берет начало в 1704 г., когда был получен пигмент берлинская лазурь – $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. Химическую формулу циановодородной (синильной) кислоты установил в 1811 г. Гей-Люссак. Первые промышленные партии KCN были получены в 1834 г., использование этого реагента для электролитического нанесения золотых покрытий началось в 1840 г. [15].

В последующий исторический период золото сохраняло роль главного валютного и ювелирного металла, однако развитие его химии по сравнению с другими металлами было замедленным. Это во многом объясняется «благородностью» золота, так как в обычных условиях его можно было растворить в ограниченном числе реагентов.

Началом целенаправленного изучения химии золота можно считать сообщение Мэтью и Уотерса о синтезе ацетиленида Au_2C_2 , сделанное в начале XX в. [16]. Вместе с тем общее число синтезированных соединений золота по сравнению с другими металлами и сейчас невелико; основную долю среди них составляют золотоорганические соединения, комплексы с фосфинами и кластеры. Как бы в противовес этой относительной численной «бедности» ряд соединений золота имеет необычные структурные характеристики и, соответственно, необычные свойства.

«Запоздалое» развитие химии золота определило то обстоятельство, что синтез и изучение его соединений сопровождались такими точными аналитическими методами, как различные виды спектроскопии (колебательная, электронная, рентгеноэлектронная и мессбауэровская).

Это позволило, в частности, определить основные особенности соединений золота: тенденцию к повышению координационного числа (по сравнению с изоэлектронными соединениями других металлов) и образование связей металл — металл (ауروفильное взаимодействие [17]).

В настоящее время химия золота переживает период подъема, начиная от классической химии комплексных соединений и заканчивая металлоорганической химией и химией твердого состояния. Однако наиболее впечатляющие достижения получены на базе развития нанохимии золота — раздела химии, основы которого заложили Фарадей, Оствальд, Зигмонди и др. В частности, Оствальд был первым, кто указал, что свойства частиц металлов нанометрового размера в основном определяют поверхностные атомы и что эти наночастицы (коллоиды) могут проявлять новые свойства по сравнению с массивным образцом [18].

Проявление новых, часто уникальных свойств нанозолота обусловило быстрое развитие его химии, электрохимии и использование в катализе, что выразилось, в частности, в синтезе соединений и катализаторов с новыми свойствами, уже используемыми в промышленном масштабе [19, 20].

Применительно к гидрометаллургии обозначилась связь между новыми свойствами золота и его поведением при рудо- и минералообразовании, определившим формы его нахождения в различных ме-

сторождениях. Это, в свою очередь, дало возможность диагностировать поведение золота при металлургических операциях.

Первые сведения о возможности растворения золота в цианидных растворах имели познавательный характер и были упомянуты в работах Шелле (1772) и Хагена (1805) [9]. Результаты изучения цианидных комплексов золота были опубликованы Химли в 1842 г. [21], а данные, определившие условия растворения золота и серебра в щелочных цианидных растворах в присутствии воздуха, представлены Багратионом в 1844 г. [22]. В установление сущности процесса цианидного растворения золота важный вклад внесли Эльснер (1846), Фарадей (1856) и Бодлендер (1896) [23–25].

Эльснер открыл [23], что растворение золота в цианидном растворе определяется наличием растворенного кислорода, а не разложением воды, как считалось ранее.

Уравнение Эльснера, характеризующее реакцию растворения (в первоначальном виде):



Эта формула позволила установить стехиометрию реакции цианирования золота и наличие ауроцианидного комплекса.

Бодлендер показал [25], что при взаимодействии золота с цианидным раствором выделяется пероксид водорода. Это позволило сделать предположение о протекании процесса растворения в две стадии:



Суммарно эти реакции соответствуют уравнению Эльснера.

В 1934 г. Барский и другие опубликовали результаты термодинамической и кинетической оценки реакции цианирования золота, включая данные о свободной энергии образования $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ и о влиянии на скорость цианирования таких характеристик, как концентрация цианида и значение рН [26].

В 1943 г. Бунстра выявил аналогию между растворением золота в цианидном растворе и коррозией металла, таким образом был установлен электрохимический характер процесса с отдельным протеканием анодной и катодной реакций [27].

В 1954 г. Кадрик и Келлог опубликовали работу, подтвердившую электрохимическую сущность процесса цианирования золота и объяснившую резкое изменение режимов растворения на основе теории смешанных потенциалов [28].

История развития металлургических методов переработки золотосодержащих руд

Способы выщелачивания золота

Гидрохлорирование

В 1860–1870-х гг. в результате истощения богатых россыпных месторождений в золотодобывающей промышленности наступил временный спад. Это стимулировало появление ряда технологических усовершенствований и новых процессов. В частности, механизация работ позволила включить в переработку более бедные россыпные месторождения, а при обработке золотосодержащих руд – использовать амальгамационно-толчейные заводы. Плохо амальгамирующиеся сульфидные руды и концентраты стали перерабатывать по схеме окислительный обжиг – гидрохлорирование (хлоринация), а в ряде случаев плавить на штейн.

Газообразный хлор был открыт Шееле в 1774 г., а начало его гидрометаллургического использования относится к 1848 г., когда Платтнер предложил перерабатывать богатые мышьяксодержащие отвалы нескольких заводов в Райхенштейне (Силезия), сначала проводя обжиг, а затем пропуская хлор через слой измельченного огарка с образованием хлорида золота, растворимого в воде. Из растворов гидрохлорирования золото предлагалось осаждать с помощью FeSO_4 , H_2S или угля [29]. Независимо от Платтнера аналогичный процесс был предложен в 1849 г. Перси [30], однако его данные были опубликованы позднее – в 1852 г.

Гидрохлорирование редко использовали для прямой переработки всей массы руды, так как, во-первых, процесс становился нерентабельным при содержании золота менее 50 г/т и, во-вторых, руды, содержащие арсениды, антимониды и сульфиды, необходимо было предварительно кондиционировать с помощью окислительного обжига. Поэтому данный процесс в основном использовали для переработки хвостов амальгамации и гравитационных концентратов.

Начиная с середины 1860-х гг. (до наступления эры цианирования) в США, Южной Африке и Австралии хлоринацию применяли как основной метод гидрометаллургической переработки золотосодержащих руд в различных модификациях [31]: с использованием газообразного хлора (процессы Диткена и Мирса), белильной извести и серной кислоты (процесс Манктела), а также смеси на основе солей калия (перманганата и хлорида) и серной кислоты (процесс Блэк – Этарда).

В промышленном масштабе гидрохлорирование впервые использовали в Калифорнии, США (Грасс Вэлли), в 1858 г. [32], в 1974 г. был разработан процесс электролитического выделения золота из хлоридных растворов (процесс Вольвилля), а в 1867 г. — процесс аффинажа, основанный на взаимодействии расплава черного золота с газообразным хлором (процесс Миллера) [29].

В настоящее время гидрохлорирование используют в аффинажном производстве благородных металлов, применяя смесь HCl и Cl_2 . Кроме того, имеются отдельные примеры использования этого процесса и в первичной металлургии золота: на заводах «Консолидейтед Мерчисон» (ЮАР) — для переработки сурьмянистых концентратов [33], «Импайр Голд» (Фиджи) — для выщелачивания золота из теллуристой руды [27], «Карлин» (США) — при подготовке углеродистых руд к цианированию [34–36], на ряде заводов в Австралии и ЮАР — применительно к переработке цинковых осадков и гравитационных концентратов [37, 38], а также при обезвреживании цианидных стоков [29].

Цианирование

Наиболее значительные достижения в гидрометаллургии золота в конце XIX в. связаны с использованием цианидного процесса. Достоинства этого способа были оценены сразу: от момента получения патента Мак-Артуром и братьями Форрест в 1887 г. до промышленной реализации прошло всего два-три года. В результате внедрения этого революционного процесса всего за 10 лет (1896–1906 гг.) мировое производство золота удвоилось. С тех пор (т. е. уже более 100 лет), несмотря на явные недостатки цианидной технологии (длительность растворения золота, громоздкость оборудования, вредное влияние на окружающую среду и др.), создать процесс, в целом конкурентоспособный цианидному, не удалось. Следует отметить, что гидрометаллургическая часть технологии цианирования оказала серьезное влияние на развитие как смежных технологий (обогащения и химического синтеза), так и теоретических дисциплин (физической, элементоорганической и электрохимии).

Первым указанием на возможность прямого извлечения золота из руд был патент, полученный Рае в 1867 г. (US Pat. 61866). Сущностью заявленного процесса было комбинированное воздействие на руду электрического тока и растворителей, в том числе цианида калия.

В 1881 г. Фаусетт предложил процесс цианирования нагретой измельченной руды в условиях повышенного давления (US Pat. 236424).

В 1885 г. Симпсон получил патент на способ переработки руд, содержащих золото, серебро и медь, с помощью раствора цианида калия

и карбоната аммония (US Pat. 323222). Выделение золота из раствора предлагалось осуществлять с помощью «кускового или пластинчатого цинка». Таким образом, Симпсон, по сути, запатентовал операции, составляющие основу процесса непрерывной противоточной декантации.

Однако честь промышленной реализации процесса цианирования золотосодержащих руд принадлежит Мак-Артуру и братьям Форрест, запатентовавшим процесс в Великобритании в 1887 г. (Brit. Pat. 14174) и в США в 1889 г. (US Pat. 403202, 418137, 418138). Первое промышленное использование цианидной технологии состоялось в 1889 г. в Новой Зеландии («Краун-Майн»), в 1890 г. – в Южной Африке («Робинсон Дип») и США («Хоумстейк») [29, 39]¹. В 1896 г. в США уже действовало семь цианидных заводов, крупнейшим из них был «Меркьюр» производительностью по руде ~180 т/сут, извлечение золота достигало 97 % [41].

В России цианидный процесс впервые был использован в 1897–1898 гг. на Березовском и Кочкарском месторождениях (Урал), затем его применили на других золотоизвлекательных фабриках в Сибири [42].

Выщелачивание золота другими растворителями

Извлечение благородных металлов с помощью тиосульфатных растворов известно с начала 1900-х гг. [43]. При использовании процесса Патера золото- и серебросодержащие руды подвергали хлорирующему обжигу, а затем обрабатывали тиосульфатным раствором [44, 45]. Аналогичным способом вплоть до Второй мировой войны выщелачивали серебро в Южной Америке и Мексике [42].

Последующие исследования в основном были посвящены тиосульфатному выщелачиванию золота из различных концентратов при повышенных температуре и давлении с целью предотвращения образования осадков сульфида меди и элементной серы, пассивирующих поверхность золота при растворении [44].

Использование тиосульфата аммония для растворения золота было запатентовано Березовским в 1978 г. [46] и Керли в 1981 г. [47]. Имеются сведения, что на основе патентов Керли некоторое время работал опытный завод в Мексике [48].

Вместе с тем еще в 1950-х гг. И. Н. Плаксин и А. И. Синельникова при проведении аммиачного автоклавного выщелачивания сульфидных медно-пиритных концентратов обнаружили переход в водный раствор золота и серебра [9]. Они предположили, что растворителями благородных

¹ По другим данным, первой золотоизвлекательной фабрикой в США, использовавшей цианидный процесс, была «Валтфэ», шт. Аризона [40].

металлов являются тиосульфаты, образующиеся в процессе автоклавного разложения пульпы. Это было доказано экспериментально, когда растворение чистого образца золота в аммиачном растворе началось лишь после добавления сульфидов (пирита или арсенопирита).

К тиосульфатному выщелачиванию золота проявляют интерес такие лидеры мировой золотодобычи, как «Ньюмонт» и «Бэррик Гоулд». Если интересы «Ньюмонт Гоулд» на этом направлении в основном сконцентрированы на кучном выщелачивании углеродистых руд с использованием «связки» биоокисление – тиосульфатная обработка (процесс реализован в промышленном масштабе [44, 49]), то компанией «Бэррик» разработана технология, основанная на автоклавном окислительном вскрытии упорных руд подземной добычи с последующим тиосульфатным растворением золота [50, 51].

Возможность применения тиомочевинных (тиокарбамидных) растворов для извлечения золота из руд впервые была продемонстрирована И. Н. Плаксиным и М. А. Кожуховой в 1941 г. [52]¹.

На заводе «Хиллгроув» (Австралия) применяют тиомочевинное растворение золота из концентрата на основе стибнита. Производительность установки всего 1 т/ч концентрата [54, 55].

Имеются сведения о промышленном использовании тиомочевины для извлечения золота из углеродсодержащих концентратов в КНР и из огарков обжига цинковых концентратов во Франции [56].

В прошлом в небольших промышленных масштабах использовали также такие сочетания растворителей, как $\text{NaCN} + \text{NH}_3$ и Br_2/Br^- [31].

Способы выделения золота из растворов

Осаждение металлами и электролизом

Выделение золота из цианидных растворов с помощью алюминия было запатентовано Молденхауэром в 1883 г. (New Zeal. Pat. 10844), однако процесс не получил распространения вследствие того, что в известково-щелочной среде ($\text{pH} < 12$) алюминий образует малорастворимый алюминат кальция.

Процесс цементации золота цинковой стружкой (в рамках цианидной технологии) был запатентован Мак-Артуром и братьями Форрест в 1887 г. (Brit. Pat. 14174)².

¹ Имеется ссылка на работу Д. Мойра, опубликованную в 1906 г. [53].

² Имеются сведения, что еще раньше аналогичный патент был получен Салманом и Пичардом [57].

В 1904 г. Меррилл предложил вместо цинковой стружки использовать порошкообразный металл, а двумя годами позже Кроу разработал процесс предварительной вакуумной деаэрации золотосодержащих растворов [29].

В настоящее время процесс Меррилла — Кроу в условиях крупных и малых предприятий продолжают использовать в США, Канаде, ЮАР, Гане, Мексике, Перу, Аргентине, Бразилии, Узбекистане, Индии и Австралии [39]. Этот процесс применяют при переработке растворов с высоким содержанием золота ($>10\text{--}12 \text{ г Au/м}^3$) или серебра (соотношение $\text{Ag:Au} > 10$), а также в условиях кучного цианирования.

Электролиз для извлечения золота из цианидных растворов (процесс Сименса — Хальске) был внедрен на нескольких заводах в 1894—1899 гг. [29]. Электролизеры открытого типа имели железные аноды и свинцовые катоды, объектами переработки были разбавленные растворы после декантации шламовой рудной фракции. Процесс Тэйнтон (1915) был основан на использовании электролизеров закрытого типа, в качестве катодов применяли графит [29]. В настоящее время электролиз цианидных элюатов применяют в рамках угольно-сорбционной технологии.

Сорбция активными углями

Сорбционную способность углей впервые заметили в конце XVIII в.: в 1773 г. Шееле сообщил об адсорбции газов древесным углем, а в 1790 г. Ловиц обнаружил, что уголь может адсорбировать различные вещества из водного раствора.

Тот факт, что активированный (активный) уголь может извлекать из хлоридных растворов золото, впервые был установлен Лазовским в 1847 г. [58]. Этот способ осаждения золота применяли в промышленном масштабе (в основном в Австралии); патент на его использование получил Дэвис в 1880 г. [59].

Использование активных углей для сорбции золота и серебра из цианидных растворов было запатентовано в США в 1894 г. Джонсоном [60]. Уже в начале XX в. этот процесс использовали на «Ями-Майн» в Западной Австралии как альтернативу осаждению золота цинком. В качестве сорбента применяли тонкопористый активный уголь, через слой которого прокачивали золотосодержащий раствор.

Появление двух патентов Острейко, выданных в Германии в 1900—1901 гг., открыло путь современной технологии производства активных углей. Предметом изобретения одного патента являлось нагревание растительного материала с хлоридами металлов, а во втором описано активирование древесного угля диоксидом углерода и водяным паром при нагревании до слабокрасного каления [61, 62].

В 1909 г. в Германии по патенту Острейко была выпущена первая промышленная партия порошкового угля «эпонит». В 1911 г. за ним последовали «норит» и «пурит» — торфяные угли, активированные водяным паром. Химическое активирование древесных опилок хлоридом цинка впервые осуществили в 1914 г. в Австрии (в Ауссиге) и на фабриках красителей Байера (1915) для производства «карборафина». Эти порошковые угли использовали в основном в качестве осветляющих в химической и сахарной промышленности [63].

Во время Первой мировой войны был впервые применен активный уголь из скорлупы кокосового ореха в качестве адсорбента в противогазных масках. Благодаря этому опыту и разработке в середине 1930-х гг. технологии производства гранулированных углей типа «суперсорбон» и «бензосорбон» активные угли нашли применение в адсорбции газов и паров. Возможность извлечения бензола из светильного газа и другие рекуперационные процессы сыграли решающую роль в расширении областей применения активных углей.

В 1939 г. Чэпмен (США) разработал флотосорбционный процесс, в соответствии с которым порошкообразный уголь вводил в агитаторы цианирования, таким образом совмещались операции выщелачивания и сорбции [64]. Для отделения угля от пульпы была использована флотация, далее уголь сжигали, а золу плавил. Процесс был реализован в середине 1940-х гг. на фабрике «Гетчелл» (Невада, США), но распространения не получил из-за низкого (80–85 %) извлечения угля и золота во флотоконцентрат (мешали шламы). Кроме того, озоление угля проходило трудно.

После Второй мировой войны крупнозернистый (0,6–2,0 мм) активный уголь применяли в США при переработке золотосодержащих теллуристых руд и при извлечении золота из труднофильтруемых пульп пылей электрофильтров, а затем (1973) — из глинистых пульп фабрики «Хоумстейк» (Южная Дакота, США) [65].

Технологию угольной десорбции золота с помощью смеси цианида и гидроксида натрия разработал Задра (США) в 1950 г. [66]. Из элюатов золото выделяли электролизом. Этот способ, однако, годился лишь для выделения золота, но не серебра. В 1952 г. Задра опубликовал данные об использовании «горячего» метода десорбции на основе той же композиции реагентов [67]. Была также описана технологическая схема процесса в том виде, в каком мы его знаем сейчас. В 1961 г. этот процесс был использован в условиях маломасштабного производства на фабрике «Карлтон Милл» (США) [68].

Широкое внедрение на зарубежных предприятиях процесса сорбционного извлечения золота и серебра из цианидных растворов и

пульп с использованием активных углей считается одним из главных достижений в развитии гидрометаллургии за последние десятилетия. По данной технологии работают более 90 заводов и установок в США, 20 в Австралии и 45 в ЮАР [65].

Основными этапами в развитии и внедрении процессов адсорбции золота из растворов и пульп с использованием активных углей стали [65, 68, 69]:

– применение мелкого древесного угля в колоннах для извлечения золота из растворов выщелачивания на «Юанми Майн» в Западной Австралии в 1917 г.;

– первое промышленное использование СІР-процесса¹ (250 т/сут руды) на заводе «Сан-Эндрес-де-Копан» в Гондурасе в 1949 г.;

– испытания пилотного масштаба (500 т/сут руды), проведенные на цианидных пульпах с использованием активного угля на основе персиковых косточек на фабрике «Гетчелл» (Невада, США) в 1950 г.;

– разработка (в основном Горным бюро США) способов элюирования золота и реактивации угля;

– пуск в 1951 г. первого СІР-завода, использующего гранулированный активный уголь на основе кокосовой скорлупы для извлечения золота из шламовой фракции руды на фабрике «Карлтон» (США);

– пуск первого угольно-сорбционного завода в ЮАР («Моддерфонтейн», 300 т/сут руды);

– пуск в 1980 г. в ЮАР трех крупнотоннажных производств, использующих для извлечения золота из пульп активные угли («Президент Брэнд», «Рэндфонтейн» и «Вестерн Эриез»);

– пуск в 1981 г. в Австралии первого СІР-завода («Кэмбалда»).

В настоящее время с помощью угольно-сорбционной технологии получают более 50 % мировой продукции золота [29, 70]. В частности, СІР-заводы используют в ЮАР для переработки различных золото-содержащих материалов: от руд различного состава до флотационных концентратов и хвостов, огарков обжига, распульпованных фильтрационных кеков и старых хвостовых отвалов. Способом СІР в настоящее время ежегодно перерабатывают до 50 млн т хвостовых отвалов, получая >20 т золота и освобождая значительные площади, пригодные для рекультивации. Масштаб операций вырос от 60 тыс. («Хоумстейк») до 2 млн т/мес (ERGO, ЮАР).

В СССР в предвоенные годы активный уголь использовали на Балее (Читинская обл.), Миндяке и Тубинском (Урал) для извлечения

¹ СІР – carbon in pulp.

золота из сточных вод. Уголь, содержащий 1–2 г Au/кг, направляли в медеплавильное производство [71].

Сорбция синтетическими ионообменными смолами

Главная заслуга в реализации процесса сорбционного (с применением ионообменных синтетических смол) извлечения золота из цианидных растворов и пульп принадлежит советскому ученому Б. Н. Ласкорину, использовавшему накопленный в урановой промышленности опыт и руководившему внедрением этого процесса на ряде предприятий России и Узбекистана [65].

В 1968 г. была пущена крупнейшая в мире золотоизвлекательная фабрика (ЗИФ) «Мурунтау» (Узбекистан), использующая технологию ионообменной сорбции золота из пульп. С 1969 г. работала опытная установка на Лебединской фабрике («Алданзолото») производительностью 200 т/сут руды, на которой опробовали технологию извлечения золота из сильноглинистых (20 %) руд Куранахского рудного поля. На базе этой технологии были реконструированы и в 1973 г. пущены Нижне-Куранахская ЗИФ (5000 т/сут руды) и фабрика им. Матросова на Колыме.

Сорбционное цианирование хвостов флотации было реализовано в 1976 г. на «Ангрене» (Узбекистан) и в 1977 г. на Араратской ЗИФ (Армения), перерабатывающей руды Зодского месторождения. С 1978 г. начата эксплуатация Карамкенской ЗИФ на Колыме, использующей сорбционное цианирование при переработке золотосеребряных руд.

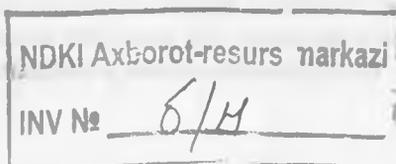
Достоинства ионообменных смол были подтверждены на «Гоулден Дзубили Майн» в ЮАР. Перевод завода от СIP- к RIP-системе¹ изменил финансовую ситуацию, близкую к банкротству в 1987 г., на прибыльную в настоящее время [70].

С 2002 г. на заводе «Бэрбрук Гоулд Майн» (ЮАР) используют смолу «Миникс» в рамках технологии RIL² для сорбционного выщелачивания золота из руд, содержащих активный органический углерод [72]. Известно, что исходная руда открытой добычи содержит 6 г Au/т, производительность завода по руде 4 тыс. т/мес. В цикле сорбции находится каскад из шести аппаратов нового типа, совмещающих функции перекачивания и агитирования пульпы, а также разделения смеси смола – пульпа.

На «Пенджом Гоулд Майн» (Малайзия), одном из крупнейших производителей золота, перерабатывают ~600 тыс. т/год руды открытой добычи. Содержание золота в руде 6–10 г/т при наличии сорб-

¹ RIP – resin in pulp.

² RIL – resin in leach.



ционно активного углеродистого вещества (0,2–1,5 %). Для сорбции золота в варианте RIL используют смолу «Миникс», кроме того, для подавления сорбционной активности руды применяют керосин или дизельное топливо. Остаточное содержание золота в смоле после элюирования ~50 мг/кг, расход смолы менее 5 г/т руды [72].

Кондиционирование упорных золотосодержащих руд

Окислительный обжиг

Известно, что грубые виды окислительного обжига для переработки сульфидных руд использовали еще в Древней Греции и Древнем Риме [73].

В 1868 г. комбинированная технология обжиг – плавка была использована на заводе «Блэк Хок» (США) для переработки пиритной золотосодержащей руды [29]. Позже обжиг упорных золотосодержащих концентратов (с вдуванием кислорода), предложенный и испытанный в Австралии Молесвортом в 1891 г. [29], в начале 1900-х гг. был внедрен в ЮАР на заводе «Нью Консорт» [74, 75]. В конце 1930-х гг., после внедрения флотации, стали обжигать концентраты с высоким содержанием серы. По экологическим соображениям в 1940 г. в ЮАР обжиг был прекращен, и технология переработки стала включать тонкое измельчение упорных руд с последующим цианированием. Так как результаты оказались неудовлетворительными, после окончания Второй мировой войны опять стали использовать обжиговую технологию: первая печь была пущена в 1949 г., вторая – в 1952 г. и третья – в 1970 г.

По технологии обжиг – цианирование в настоящее время работают более 20 заводов в Канаде, США, ЮАР, Австралии, Гане, Зимбабве и др. [76].

Бактериальное окисление

В 1930-х гг. микробиологи Карпентер и Эрндон из Виргинского университета (США) заметили, что окисление железа в кислых рудничных водах происходит более интенсивно, и предположили, что этот процесс связан с деятельностью какого-то вида микроорганизмов (бактерий). Эти бактерии, способные окислять двухвалентное железо, впервые были идентифицированы в кислых водах угольных шахт США, а затем – в кислых водах медного карьера Биндхэм (США) [77, 78].

Подобные бактерии впоследствии были обнаружены на руднике «Рио-Тинто» в Испании, где уже ~300 лет осуществляется выщелачивание меди. На территории России такие бактерии присутствуют, на-

пример, в кислых рудничных водах сульфидных месторождений Урала, Алтая и Кольского полуострова [79].

На предприятии «Фэйрвью» (ЮАР), где объем переработки составляет 20 тыс. т/год руды, или 1000 т/мес концентрата, компания «Дженкор» впервые в промышленном масштабе применила бактериальное выщелачивание для переработки золотосодержащих руд [42].

В настоящее время за рубежом действует более десяти заводов по переработке упорных золотомышьяковых концентратов с помощью бактериального вскрытия. Наибольшую производительность (до 1000 т/сут) имеет завод «Сансю» (Гана), где перерабатывают концентраты, содержащие, %: 11,4–28,9 S; 2,5–10,0 As; 145–300 г/т Au. Всего с помощью биогидрометаллургии получают 32 т золота в год [80] (без учета Олимпиадинского завода в России).

В кучном варианте процесс биоокисления золотосодержащих руд применяют на крупномасштабных установках в США («Карлин») и Австралии («Маунт Лейшон»).

Компания «Полюс» с 2001 г. применяет на Олимпиадинском месторождении бактериальное окисление упорных золотосодержащих руд. Проектная производительность фабрики биоокисления 3 млн т/год по руде [81].

Автоклавное окисление

Впервые влияние давления на протекание химических реакций было установлено русским химиком Н. Н. Бекетовым в 1859 г., который реализовал процесс восстановления серебра водородом из горячего азотнокислого раствора [82]. В дальнейшем эта идея в различных модификациях была использована в гидрометаллургии алюминия, никеля, кобальта и др.

Патент на процесс автоклавного окисления золотосодержащих сульфидных руд был получен Хедли и Табачником в 1957 г. (US Pat. 2777764), а целенаправленные исследования, посвященные этому процессу, появились в конце 1970-х — начале 1980-х гг. [83–85].

Первый завод, использующий автоклавную технологию для переработки золотосодержащих руд («Хоумстейк», США), начал функционировать в 1985 г. [86]. В настоящее время заводы, использующие для кондиционирования руд и концентратов золота процесс выщелачивания под давлением, действуют в США, Канаде, Бразилии, Греции и Папуа — Новой Гвинее [31]. Особняком стоит процесс цианидного автоклавного выщелачивания золота, используемый в ЮАР [87].

Следует отметить, что отечественные исследователи (И. Н. Плаксин, И. Н. Масленицкий, С. И. Соболев и другие) разработали технологические и теоретические основы процесса автоклавного окислитель-

ного вскрытия золотосодержащих руд и концентратов в 1950–1960-х гг. Эти разработки не получили дальнейшего развития в российской золотоперерабатывающей подотрасли, но были учтены при проектировании и пуске Надеждинского завода Норильского горно-металлургического комбината для автоклавной переработки медно-никелевого сырья.

Аффинаж и опробование золота

Считается, что начало использования аффинажа золота относится к первой половине II тысячелетия до н. э., а аффинажа серебра с применением процесса купелирования – еще на тысячу лет раньше [88]¹.

Помимо купелирования, позволявшего отделять золотосеребряный сплав от цветных металлов, использовали четыре способа разделения золота и серебра [89].

«Сухое» разделение – цементация серебра с помощью смеси соли, кирпичной пыли (иногда глины) и сульфатов меди и железа. В присутствии этой смеси при нагреве черногого слитка образовывался хлорид серебра, который возгонялся или адсорбировался стенками тигля. Считается, что этот способ был открыт во времена XI династии в Египте (конец III – начало II тысячелетия до н. э.) [90].

«Мокрое» разделение – квартование. Большинство исследователей считает, что этот способ разделения золота и серебра не мог применяться во времена античности и раннего Средневековья, поскольку сильные минеральные кислоты были открыты в Европе в конце XIII в. Вместе с тем И. Н. Плаксин, один из крупнейших советских специалистов по золоту, утверждал, что древнеегипетским металлургам был известен гидрометаллургический способ очистки от серебра [8, 9]. Возможно, для этого сплав измельчали, после чего для селективного растворения серебра использовали смеси, включавшие природные органические кислоты.

«Сульфидизация» позволяет переводить серебро в форму сульфида за счет нагревания черногого сплава в присутствии элементной серы. Черный сульфид серебра легко отделяли и дальше перерабатывали с помощью купеляции. Этот способ стали применять не раньше первой половины XII в. [89].

Разделение в расплаве с помощью антимонита Sb_2S_3 . В основе способа находится ликвационное разделение на два слоя: содержащий сульфиды серебра и цветных металлов и более тяжелый, содержащий

¹ Оба процесса впервые реализованы в Малой Азии.

золото и металлическую сурьму, которую можно отогнать. Этот способ применяли в Древнем Китае [89], финикийцы в районе Рио-Тинто (Испания, VIII в. до н. э.), в Лидии (VI в. до н. э.), в Персидской империи (во времена правления Дария) и на лаврийских рудниках в Греции (ок. V в. до н. э.) [91].

В более поздние времена основными этапами развития процессов рафинирования золота стало внедрение [92]: кислотного аффинажа (1400–1600), гидрохлорирования (1833), хлорирования в расплаве (1867), аффинажа электролизом (1898), жидкостной экстракции (1970).

Библиографический список

1. *Habashi F.* // CIM Bull. 1987. Vol. 80, N 905. P. 108–114.
2. *Bachmann H.* // Proc. Int. Conf. «The beginnings of metallurgy» / ed. A. Hauptmann. – Bochum : Deutsches Bergbau-Museum, 1999. P. 267–275.
3. *La Niece S.* // Iraq. 1995. Vol. 57. P. 41–47.
4. *Scott D., Bray W.* Archaeometry of precolumbian sites and artifacts / ed. D. Scott, P. Meyers. – Los Angeles : Paul Getty Trust Getty Conserv. Inst., 1994. P. 285–322.
5. *Gopher A., Tsuk T., Shalev S., Gophna R.* // Current Anthrop. 1990. Vol. 31. P. 436–443.
6. *Moorey P.* Ancient Mesopotamian industries. – Oxford : Clarendon Press, 1994. – 414 p.
7. *Lechtman H.* // Technol. Cult. 1984. Vol. 25. P. 1–36.
8. *Плаксин И. Н.* Вопросы истории естествознания и техники. – М. : АН СССР, 1956. Вып. 4. С. 160–180.
9. *Плаксин И. Н.* Металлургия благородных металлов. – М. : ГНТИ черной и цветной металлургии, 1958. – 366 с.
10. *Aitchison L.* A history of metals. Vol. 1. – New York : John Wiley & Sons, 1960. – 303 p.
11. *Greenberg A.* From alchemy to chemistry. – New York : John Wiley & Sons, 2007 – 688 p.
12. *Read J.* Through alchemy to chemistry. – New York : Macmillan, 1957. – 206 p.
13. *Фигуровский Н. А.* Очерк общей истории химии. От древнейших времен до начала XIX века. – М. : Наука, 1969. – 455 с.
14. *Kauffman G.* // Gold Bull. 1985. Vol. 18. P. 31–44, 69–78, 109–119.
15. *Pat. 8447 Brit.* Improvement in Coating, Covering, or Plating Certain Metals / Elkington E., Elkington H. ; publ. 1840.
16. *Паддефет Р.* Химия золота : пер. с англ. – М. : Мир, 1982. С. 5–7.
17. *Руукко Р.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2002. Vol. 41, N 19. P. 3573–3578.

18. *Ostwald W.* // *Colloid-Zeitschrift*. 1907. В. 1. S. 291.
19. *Сергеев Г. Б.* Нанохимия. — М. : Изд-во МГУ, 2003. — 287 с.
20. *Меретуков М. А., Ценин М. А., Воробьев С. А., Сырков А. Г.* Кластеры, структуры и материалы наноразмера. — М. : Руда и Металлы, 2005. — 128 с.
21. *Himly C.* // *Ann. Chem. Pharm.* 1842. Vol. 42. P. 157, 337.
22. *Bagration P.* // *J. Prakt. Chem.* 1844. В. 31. S. 367–370.
23. *Elsner L.* // *Ibid.* 1846. В. 37. S. 441–446.
24. *Faraday M.* // *Proc. Royal Inst.* 1857. Vol. 2. P. 308–318.
25. *Bodlander G.* // *Z. Angew. Chem.* 1896. В. 9. S. 583–586.
26. *Barsky G., Swainson S., Hedley N.* // *Amer. Inst. Min. Metall. Eng. Trans.* 1934. Vol. 112. P. 660–677.
27. *Boonstra B.* // *Korros. Metallschutz*. 1943. В. 19. S. 146–151.
28. *Kudryk V., Kellogg H.* // *J. Metals*. 1954. Vol. 6. P. 541–548.
29. *Marsden J., House I.* The chemistry of gold extraction. — New York : Ellis Horwood, 1993. — 597 p.
30. *Encycl. Brit.* 1911. Vol. 12. P. 200.
31. *Меретуков М. А.* Золото: химия, минералогия, металлургия. — М. : Руда и Металлы, 2008. — 528 с.
32. *Schnabel C.* Handbook of metallurgy. 3rd ed. Vol. 1. — London : Macmillan, 1921. P. 936–1134.
33. *Muir C., Stett R.* // 3rd Int. Symp. Hydromet. 112th AIME Ann. Meet. Atlanta, 1983. March 6–10. — Warrendale, 1983. P. 825–838.
34. *Potter G.* // *Skilling Min. Rev.* 1982. Vol. 10, N 10. P. 9–12.
35. *Меретуков М. А., Орлов А. М.* Металлургия благородных металлов. За-рубежный опыт. — М. : Металлургия, 1991. — 416 с.
36. *Ramadorai G.* // *Proc. 17th Int. Conf. «Precious Metals 1993»*. Newport, 1993. — Allentown : IPMI, 1993. P. 21–54.
37. *Walker G.* // *Proc. Australas. Inst. Min. Metall.* 1956. N 180. P. 21–54.
38. *Finkelstein N., Noare R., James G., Howat D.* // *SAIMM J.* 1966. Vol. 67. P. 196–215.
39. *Walton R.* Developments in mineral processing. Vol. 15. / ed. M. Adams. — Amsterdam : Elsevier, 2005. P. 585–601.
40. *Hiskey J.* // *Ariz. Bureau Geol. Miner. Technol. Fieldnotes*. 1985. Vol. 15, N 4. P. 1–4.
41. *Packard G.* // *Amer. Inst. Min. Eng. Trans.* 1896. Vol. 26. P. 709–721.
42. *Котляр Ю. А., Меретуков М. А., Стрижко Л. С.* Металлургия благородных металлов. Т. 1. — М. : Руда и Металлы, 2005. — 432 с.
43. *White H.* // *J. Chem. Metal. Min. Soc. S. Afr.* 1905. Vol. 5. P. 109–111.
44. *Aulmore M., Muir D.* // *Miner. Eng.* 2001. Vol. 14. P. 135–174.
45. *Grosse A., Dicinowski G., Shaw M., Haddad P.* // *Hydrometallurgy*. 2003. Vol. 69. P. 1–21.

46. *Pat. 4070182 US*. Recovery of precious metals from metal sulfides / Berzowski R., Sefton V., Gormely L. ; publ. 24.01.1978.
47. *Pat. 4269622 US*. Recovery of precious metals from difficult ores / Kerley B. ; publ. 26.05.1981.
48. *Qian G., Jiexue H.* // Proc. Randol Gold Forum «Sacramento'99». – Sacramento, 1999. P. 145–151.
49. *Wan R., Brierley J.* // Min. Eng. 1997. Vol. 76. P. 76–80.
50. *Pat. 5536297 US*. Gold recovery from refractory carbonaceous ores by pressure oxidation and thiosulfate leaching / Marchbank A., Thomas K., Dreisinger D., Fleming C. ; publ. 16.07.1996.
51. *Pat. 5785736 US*. Gold recovery from refractory carbonaceous ores by pressure oxidation, thiosulfate leaching and resin-in-pulp adsorption / Thomas K., Fleming C., Marchbank A., Dreisinger D. ; publ. 28.07.1998.
52. *Плаксин И. Н., Кожухова М. А.* // Докл. АН СССР. 1941. Т. 31, № 7. С. 671–674.
53. *Salinas S., Romero M.* // J. Appl. Electrochem. 1998. Vol. 28. P. 422.
54. *Hisshion R., Waller C.* // Min. Mag. 1984. Vol. 151. N 3. P. 237–243.
55. *Millard M.* // Advances in gold ore processing / ed. M. Adams. – Amsterdam : Elsevier, 2005. P. 985–991.
56. *Deschenes G.* // CIM Bull. 1986. Vol. 79, N 895. P. 76–83.
57. *Chi G., Fuerstenau M., Marsden J.* // Int. J. Miner. Proc. 1997. Vol. 49. P. 171–183.
58. *Lazowski M.* // Chem.: Gaz. 1848. N 6. – 43 p.
59. *Pat. 227963 US*. Use of carbon for the precipitation of gold from solution and subsequent burning / Davis W. ; publ. 1880
60. *Pat. 522260 US*. Abstraction of gold and silver from their solutions in potassium cyanide / Johnson W. ; publ. 1894.
61. *Pat. 136792 Germ.* Process incorporation of metallic chlorides with carbonaceous material before carbonization / Ostrejko R. ; publ. 1900.
62. *Pat. 290646 Germ.* Mild oxidation of charred materials with carbon dioxide or steam at raised Temperatures / Ostrejko R. ; publ. 1901.
63. *Кинле Х., Бадер Э.* Активные угли и их промышленное применение : пер. с нем. – Л. : Химия, 1984. – 216 с.
64. *Pat. 2147009 US*. Cyanidation of gold bearing ores / Chapman T. ; publ. 14.02.1939.
65. *Меретуков М. А.* Активные угли и цианистый процесс. – М. : Руда и Металлы, 2007. – 288 с.
66. *Zadra J.* // US Bureau of Mines. 1950. RI–4672. – 47 p.
67. *Zadra J., Engel A., Heinen H.* // Ibid. 1952. RI–4843. – 32 p.
68. *Seeton F.* // Miner. Mag. 1961. Vol. 51. Jule. P. 13–15.
69. *Laxen P., Becker G., Rubin R.* // SAIMM J. 1994. Vol. 94. P. 189–203.
70. *Fleming C.* // Hydrometallurgy. 1992. Vol. 30. P. 127–165.

71. *Котляр Ю. А., Меретуков М. А.* Металлургия благородных металлов. — М. : АСМИ, 2002. — 465 с.
72. *Kotze M., Green B., Mackenzie J., Virnig M.* Advances in gold ore processing / ed. M. Adams. — Amsterdam : Elsevier, 2005. P. 603–635.
73. *Меретуков М. А.* Золото: зарождение горного дела, металлургии и технологии. — М. : Руда и Металлы, 2008. — 180 с.
74. *La Brooy S., Linge H., Walker G.* // Miner. Eng. 1994. Vol. 7. P. 1213–1241.
75. *Ferreira P., Knott-Craig K., Boydell D.* // Eng. Min. J. 1989. Dec. P. 26–30.
76. *Чантурия В. А.* // Геология рудных месторождений. 2003. Т. 45, № 4. С. 321–328.
77. *Colmer A., Temple K., Hinkle M.* // J. Bacteriol. 1950. Vol. 59. P. 317–328.
78. *Bryner L., Beck J., Davis D., Wilson D.* // Ind. Eng. Chem. 1954. Vol. 46. P. 2587–2592.
79. *Полькин С. И., Адамов Э. В., Панин В. В.* Технология бактериального выщелачивания цветных и редких металлов. — М. : Недра, 1982. — 288 с.
80. *Каравайко Г. И., Седельникова Г. В., Аслануков Р. Я.* и др. // Цветные металлы. 2000. № 8. С. 20–26.
81. Золото России / под ред. В. В. Рудакова. — М. : Экос, 2002. — 722 с.
82. *Beketoff N.* // Comptes Rendus Acad. Sci. 1859. Vol. 48. P. 442–444.
83. *Hayden A., Mason P., Yen W.* // Proc. Int. Symp. «Gold metallurgy». Vol. 1 / ed. R. Salter, D. Wyslouzil, G. McDonald. — New York : Pergamon Press, 1987. P. 249–258.
84. *Berezowsky R.* // Miner. Metall. Process. 1984. Vol. 1, N 1. P. 1–4.
85. *Berezowsky R.* // Proc. 22nd Ann. Conf. — Edmonton : Canad. Inst. Min. Metall., 1983. P. 1–27.
86. *Thomas K.* // Advances in gold ore processing / ed. M. Adams. — Amsterdam : Elsevier, 2005. P. 346–369.
87. *Habashi F.* // Advances in gold ore processing / ed. M. Adams. — Amsterdam : Elsevier, 2005. P. 25–47.
88. *Levey M.* Chemistry and chemical technology in ancient Mesopotamia. — New York : Elsevier, 1958. — 242 p.
89. *Needham J.* Science and civilization in China. Vol. 5. Part 2. — Cambridge : Cambridge Univ. Press., 1974. P. 36–62, 257–266.
90. *Марфунин А. С.* История золота. — М. : Наука, 1987. — 245 с.
91. *Partington J.* Origins and development of applied chemistry. — London : Longmans & Green, 1935. — 597 p.
92. *Rapson W.* Gold refiners and bars worldwide / ed. N. Desebrock. — Grendon Int. Research. Austr. 1991. P. 44–51.

Часть I. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗОЛОТА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

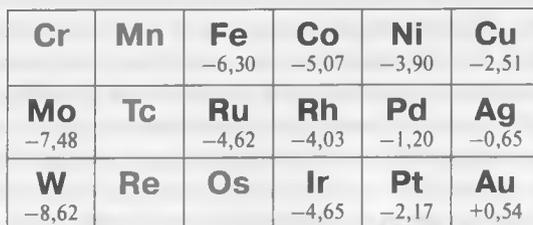
Глава 1. Химические характеристики

1.1. Общие положения

Историческая роль, которую сыграло золото в качестве монетарного металла, а также его использование в стоматологии и ювелирном деле в значительной степени определены «благородностью» золота, поверхность которого инертна по отношению к воздействию большинства жидких и газообразных веществ. Однако эта инертность не является отражением неспособности к образованию химических связей, в частности, золото образует химические соединения в составе сплавов со многими металлами.

Степень «благородности» металла может быть оценена, например, по способности его поверхности к окислению, когда молекулы кислорода хемосорбируются с последующей диссоциацией на атомы [1].

На рис. 1.1 приведены расчетные значения энергии хемосорбции кислорода на некоторых переходных металлах [2]. Видно, что металлы, расположенные в Периодической системе элементов выше и левее золота, характеризуются все более увеличивающейся энергией, а металлы, расположенные рядом, связывают кислород слабее. Только золото характеризуется эндотермической энергией хемосорбции, что и определяет его инертность в атмосфере кислорода [3]¹.



Cr	Mn	Fe -6,30	Co -5,07	Ni -3,90	Cu -2,51
Mo -7,48	Tc	Ru -4,62	Rh -4,03	Pd -1,20	Ag -0,65
W -8,62	Re	Os	Ir -4,65	Pt -2,17	Au +0,54

Рис. 1.1. Энергия диссоциативной хемосорбции кислорода на поверхности переходных металлов, вычисленная на основе теории функционала плотности

¹ Химические свойства наноразмерных частиц золота отличаются от свойств массивных образцов, в частности, показано, что осаждение атомов золота на полимолекулярный слой O_2 приводило к взаимодействию, определившему диссоциацию молекул кислорода и образование кластеров $Au - O$ [4].

Для выяснения природы «благородности» была изучена диссоциация другого газа – водорода на поверхности золота и трех других металлов (меди, никеля и платины), расположенных в Периодической системе элементов рядом с золотом [5]. Для определения энергий активации и хемосорбции был использован численный метод функционала плотности¹; показано, что «благородность» данного металла определяется двумя факторами: степенью заполнения электронных разрыхляющих орбиталей при адсорбции и степенью перекрывания орбиталей, вызванных наличием адсорбата. Эти два совместно действующих фактора определяют интенсивность взаимодействия металл – адсорбат и величину энергетического барьера процесса поверхностной диссоциации. В случае золота эти факторы вызывают максимальное падение связывания адсорбата и химическую инертность поверхности.

В соответствии с электронной формулой золота ($[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^1$) его атом имеет один s -электрон на внешней электронной оболочке, следующая оболочка, содержащая 10 d -электронов, неустойчива. Она может отдавать один или два электрона, поэтому обычными для золота являются степени окисления +1, +2, +3.

Энергии ионизации $Au^0 \rightarrow Au^+ \rightarrow Au^{2+} \rightarrow Au^{3+}$ равны 9,22; 20,5 и 30,5 эВ² соответственно; атомный радиус золота составляет 0,144 нм, ионный радиус $Au^+ - 0,151$ нм, $Au^{3+} - 0,082$ нм, $Au^{2+} - 0,099$ нм.

Реакционная способность золота (включая каталитические свойства) определяется высокой энергией d -электронов, а $5d$ -связь, являясь «доминантой» химии золота, влияет на проявление им ряда необычных свойств. Так, например, более высокая по сравнению с серебром энергия когезии объясняется более существенным вкладом d -орбиталей в связь металл – металл. Золото имеет наивысшую среди металлов электроотрицательность (2,4 по Полингу) и лишь немного электроположительнее, чем сера и йод. Золото характеризуется наивысшим значением сродства к электрону (2,8 эВ), а также является единственным среди переходных металлов, не образующим стабильных оксидов (Au_2O_3 метастабилен).

За последние десятилетия возросло использование золота в электронике, медицине, катализе, аналитической и супрамолекулярной химии и др. Это во многом объясняется открытием его новых свойств, в частности, были выявлены слабые силы притяжения между двумя заполненными орбиталями [7, 8]. Проявление этого свойства, на-

¹ Теория функционала плотности (density functional theory, DFT) – используемый в квантовой химии метод расчета электронных свойств многоэлектронных конденсированных систем – жидкостей, металлов, их соединений и др. [6].

² 1 эВ = $1,602176 \cdot 10^{-19}$ Дж.

званного аурофильностью, определяется близостью энергий $5d$ - и $6s$ -электронов, что обуславливает легкость s - d -гибридизации. В результате разрушается обычная $5d^{10}$ -конфигурация и становится возможным образование необычных химических связей. По силе воздействия на вещество аурофильное взаимодействие слабее, чем в случае сил Ван-дер-Ваальса, и сравнимо с водородными связями [7, 8]. Наличие Au — Au-взаимодействия способствует образованию кластеров золота и полиморфным превращениям во многих молекулах и соединениях золота.

Соединения в растворах, характерных для гидрометаллургических процессов, содержат золото (I) и (III): $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{AuCl}_2]^-$, $[\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{Au}\{\text{SC}(\text{NH}_2)_2\}_2]^+$, $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$. Эти соединения образуются при растворении золота в цианидных, тиомочевинных, тиосульфатных и хлоридных растворах, а также определяют протекание таких процессов, как сорбция и десорбция на активных углях и синтетических ионообменных смолах, цементация золота цинком и электролиз. Вместе с тем постепенно вовлекаются в сферу интересов химиков и технологов соединения, где золото проявляет степени окисления -1 и $+2$.

Способность золота проявлять в соединениях отрицательный заряд (электронная конфигурация атома $5d^{10}6s^2$) определяется высоким сродством к электрону. Такие бинарные соединения, как ауриды RbAu и CsAu , известны более 70 лет [9, 10], другие соединения, изученные позже, имеют состав $M_3\text{AuO}$ (M — K, Rb, Cs), $\text{Rb}_5\text{Au}_3\text{O}$ и $M_7\text{Au}_5\text{O}$ (M — Rh, Cs) [11–15].

В наиболее изученном ауриде цезия межатомное расстояние $\text{Cs} - \text{Au}$ равно 0,369 нм, в этом соединении с ионной связью атомы золота смещены относительно друг друга, образуя аурофильные зигзаг-цепи с расстоянием $\text{Au} - \text{Au}$, равным 0,436 нм [11]. Этот аурид обладает полупроводниковыми свойствами, энергия его диссоциации составляет 2,53 эВ [16].

Все ауриды активно реагируют с водой, окисляются кислородом и легко взаимодействуют с галогенами. Более подробные сведения о химии золота, присутствующего в соединениях в виде аниона, приведены в работе [17].

Среди комплексов золота (I), в которых атом золота имеет электронную конфигурацию $5d^{10}6s^0$, преобладают линейные двухкоординационные комплексы вида $[\text{AuXL}]$ (L — лиганд). Несмотря на длительное время их изучения и использования, интерес к ним возрос вследствие обнаружения короткодействующих взаимодействий золото — золото, приводящих к образованию димеров, олигомеров и даже полимеров из мономерных структурных единиц. Эти аурофильные взаимодействия совместно с другими, образующимися, в частности,

за счет водородных связей, определяют кристаллическую структуру соединений Au (I) [18] и вносят вклад в свойства комплексов золота в водных растворах [19].

В комплексах золота (I) лиганды могут быть нейтральными (например, фосфин *Ph*) и анионными (например, галоиды), комплексы с наименьшими по размеру лигандами образуют наиболее сложные структуры. Комплексные соединения вида $[AuX(PR_3)]$ (*R* – углеводородный радикал) со средним размером лигандов образуют димеры [20], $[AuCl(CO)]$ или $[Au(CN)(CNM)]$ – двухмерные слои [21, 22], $[AuCl(PM_3)]$ и $[Au(CN)(PM_3)]$ – цепочечные структуры [23, 24], а $[Au(OCOCF_3)(PM_3)]$ – тримеры [25]. Структурные особенности некоторых соединений показаны на рис. 1.2 [20].

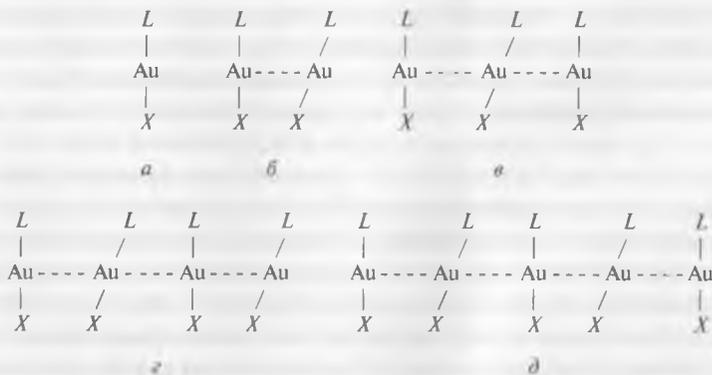


Рис. 1.2. Ассоциация комплексов вида $[AuXL]$ (а) в димер (б), тример (в), тетрамер (г) и цепочку (д) посредством короткодействующих связей золото – золото

Внутримолекулярное взаимодействие Au – Au также характерно для соединений, образующихся при флотации [26]. Эти соединения (дитиокарбаматы, дитиофосфаты и др.) содержат бидентатные лиганды, где сера выполняет роль донора электронов (рис. 1.3) [20].

В настоящее время можно считать, что доказано существование моноядерных соединений золота (II) (электронная конфигурация атома $5d^96s^0$), которые являются парамагнитными, и они являются практически обычными, хотя число соединений, в которых устойчиво проявляется это состояние, невелико. В отличие от моноядерных парамагнитных комплексов Au (II), существуют диамагнитные биядерные комплексы с короткой связью Au – Au, в которых существует металлический центр в виде катиона Au_2^{4+} [20].

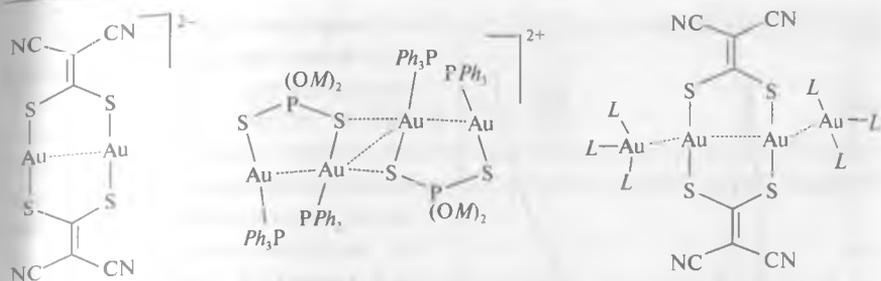


Рис. 1.3. Комплексы золота (I) с бидентатными серосодержащими лигандами

Доказано, что золото (II) присутствует в составе соединений, образующихся в водной фазе, таких как $\text{Au}(\text{SO}_3\text{F})_3$ [27] и $\text{Au}(\text{SbF}_6)_2 \text{Au}(\text{AuF}_4)_2$ [28]. Кроме того, соединения золота (II) образуются в качестве промежуточных в ходе редокс-реакций с участием комплексов, содержащих золото (I) и (III) [29].

Большинство комплексов золота (III) (в том числе $[\text{AuCl}_4]^-$ и $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$) с электронной конфигурацией атома золота $5d^86s^0$ имеют четырехкоординационную плоскоквадратную структуру. Все известные комплексы золота (III) диамагнитны.

1.2. Простые соединения золота

Все простые соединения золота (I) нерастворимы и, кроме цианида AuCN , разлагаются в присутствии воды, в то время как простые соединения золота (III) (AuCl_3 , AuBr_3 и AuI_3) летучи при повышенных температурах.

Оксиды золота могут быть получены косвенным путем — через гидроксиды (AuOH и $\text{Au}(\text{OH})_3$), которые, в свою очередь, получают действием карбонатов щелочных металлов или гидроксида магния на хлориды золота [30]. При нагреве AuOH образуется оксид Au_2O , а при нагреве $\text{Au}(\text{OH})_3$ — оксид Au_2O_3 . При контакте с водой Au_2O , растворимость которого равна $2 \cdot 10^{-11}$ моль/дм³ [31], распадается на Au и Au_2O_3 . Для реакции



стандартный потенциал при 25 °С равен 1,36 В [32], а для пары $\text{Au}(\text{OH})_3/\text{Au}$ в 0,5 моль/дм³ растворе HNO_3 — 1,37 В [33]. Растворимость $\text{Au}(\text{OH})_3$ составляет, моль/дм³: $2,4 \cdot 10^{-12}$ в воде; $3 \cdot 10^{-6}$ в 0,5 моль/дм³ растворе HNO_3 ; $1,6 \cdot 10^{-5}$ в 1 моль/дм³ растворе H_2SO_4 [33]. Константа диссоциации $\text{Au}(\text{OH})_3$ равна $1,1 \cdot 10^{-6}$ [33].

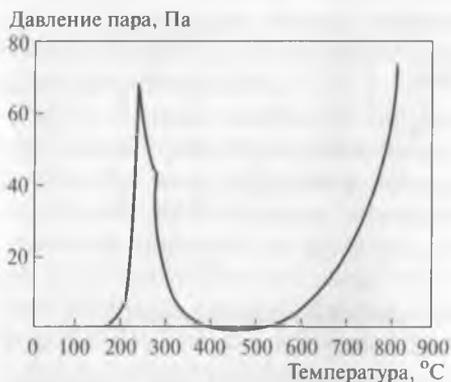


Рис. 1.4. Зависимость парциального давления хлоридов золота от температуры

Хлориды золота (I) и (III) могут быть получены действием газообразного хлора на металлическое золото при сравнительно низких температурах. AuCl имеет полимерную структуру с зигзагообразными цепочками из чередующихся атомов золота и хлора [34]. Связь в AuCl преимущественно ковалентная, что резко отличает это соединение от AgCl с ионной решеткой. При контакте с водой хлорид золота (I) разлагается на Au и хлорид золота (III). Теплота образования AuCl

составляет 35,2 кДж/моль.

Хлорид золота (III) имеет димерную структуру с «хлоромостиками» [34]. Теплота образования Au_2Cl_6 равна 118,5 кДж/моль, теплота растворения — 18,6 кДж/моль.

В присутствии газообразного хлора при нормальном давлении и температурах от 200 до 350 °C образуется летучий хлорид Au_2Cl_6 , а при температурах 650 °C и выше — хлорид AuCl (рис. 1.4 [35]).

Химические свойства бромидов AuBr и Au_2Br_6 и йодида AuI аналогичны свойствам соединений золота с хлором [30].

Сера с золотом непосредственно не реагирует, однако порошкообразные сульфиды золота Au_2S и Au_2S_3 образуются при взаимодействии с сероводородом. Так, сульфид золота (I) образуется при взаимодействии H_2S и $[Au(CN)_2]^-$; это соединение практически нерастворимо в воде (произведение растворимости при 25 °C равно $4 \cdot 10^{-69}$), однако растворимо в растворах цианидов и полисульфидов [34]. Энергия Гиббса образования сульфида золота (I) равна +29 кДж/моль [34].

Сульфид золота (III) образуется при взаимодействии H_2S и Au_2Cl_6 (в безводной среде).

В твердом состоянии сульфид Au_2S_3 устойчив при температурах до 220 °C, растворим в бромной воде, азотной кислоте, царской водке и цианидных растворах [30], в последнем случае золото восстанавливается:



При взаимодействии сульфида золота (III) с сульфидами щелочных металлов образуются тиосоли:



Известны также простые химические соединения золота (бинарные и смешанные) с теллуром и селеном (AuTe_2 , AuSe , Au_2Se_3 , AuBrSe , AuBrTe_2 и др.) [34].

1.3. Комплексные соединения золота

Причиной высоких значений электродных потенциалов золота в водных растворах в отсутствие лигандов является очень малая устойчивость аква-ионов $[\text{Au}(\text{OH}_2)_2]^+$ и $[\text{Au}(\text{OH}_2)_4]^{3+}$. Наличие некоторых лигандов снижает значения потенциалов и определяет увеличение растворимости. Для золота характерна способность к комплексообразованию с кислород-, хлор- и серосодержащими лигандами, аммиаком и аминами; оно также входит в состав ряда внутрикомплексных соединений. Эта способность обусловлена тем, что энергия образования соответствующих ионов (сумма энергий сублимации и ионизации) у золота велика, что определяет возникновение ковалентных связей с различными лигандами.

При оценке устойчивости комплексов золота установлено, что в первую очередь необходимо учитывать природу донорных атомов, входящих в состав лигандов и непосредственно связанных с золотом [35]. Так как Au (I) принадлежит к ионам металлов B-типа, устойчивость его комплексных соединений будет уменьшаться при увеличении электроотрицательности лигандного атома-донора¹. В соответствии с этим для Au (I) устойчивость комплексных соединений будет определяться рядами: $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^- > \text{Se} = \text{C}(\text{NH}_2)_2 > \text{S} = \text{C}(\text{NH}_2)_2 > \text{O} = \text{C}(\text{NH}_2)_2$ или $\text{CN}^- > \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O}$ (атомы-доноры выделены). В обеих обычных степенях окисления (+1 и +3) золото относят к «мягким кислотам», способным образовывать связи с большими поляризуемыми лигандами [36].

При действии щелочей на AuOH образуются дигидроксоаураты (I) $[\text{Au}(\text{OH})_2]^-$, а при действии на $[\text{Au}(\text{OH})_3]$ — гидроксоаураты (III) $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Au}(\text{OH})_5]^{2-}$, $[\text{Au}(\text{OH})_6]^{3-}$. Ауранты щелочных металлов хорошо растворимы в воде, при температурах 40–50 °C разрушаются из-за восстановления золота, кроме того, они чувствительны к свету.

¹ Для ионов металлов A-типа наблюдается обратный эффект: устойчивость их комплексных соединений растет при увеличении электроотрицательности атома-лиганда.

Значения констант устойчивости комплексных ионов Au (I) и Au (III) и стандартных восстановительных потенциалов для соответствующих реакций с их участием приведены в табл. 1.1.

В отсутствие серосодержащих и хлоридных комплексов устойчивым соединением в водных растворах является $[\text{AuOH}(\text{H}_2\text{O})]$, а при очень малых значениях pH — комплекс $[\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ [41].

Таблица 1.1

Значения констант устойчивости β комплексных ионов Au (I) и Au (III) и стандартных восстановительных потенциалов E^0 для соответствующих реакций при 25 °C [37–40]

Комплекс	$\lg \beta$	Реакция восстановления	E^0 , В
—	—	$\text{Au}^+ + e^- = \text{Au}^0$	1,69
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	38,3	$[\text{Au}(\text{CN})_2]^- + e^- = \text{Au} + 2\text{CN}^-$	-0,57
$[\text{Au}_2(\text{HS})_2\text{S}]^{2-}$	72,9	$[\text{Au}_2(\text{HS})_2\text{S}]^{2-} + 2e^- = 2\text{Au} + \text{S}^{2-} + 2\text{HS}^-$	-0,47*
$[\text{AuS}]^-$	36,3	$[\text{AuS}]^- + e^- = \text{Au} + \text{S}^{2-}$	-0,46
$[\text{Au}(\text{HS})_2]^-$	32,8	$[\text{Au}(\text{HS})_2]^- + e^- = \text{Au} + 2\text{HS}^-$	-0,25*
$[\text{Au}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$	26,8	$[\text{Au}(\text{SO}_3)_2]^{3-} + e^- = \text{Au} + 2\text{SO}_3^{2-}$	0,11*
$[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	26,0	$[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} + e^- = \text{Au} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,15
$[\text{Au}\{\text{CSe}(\text{NH}_2)_2\}_2]^+$	25,3*	$[\text{Au}\{\text{CSe}(\text{NH}_2)_2\}_2]^+ + e^- = \text{Au} + 2\text{CSe}(\text{NH}_2)_2$	0,20
$[\text{Au}\{\text{CS}(\text{NH}_2)_2\}_2]^+$	22,0	$[\text{Au}\{\text{CS}(\text{NH}_2)_2\}_2]^+ + e^- = \text{Au} + 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	0,38
$[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$	19,0*	$[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+ + e^- = \text{Au} + 2\text{NH}_3$	0,57
$[\text{AuI}_2]^-$	19,0*	$[\text{AuI}_2]^- + e^- = \text{Au} + 2\text{I}^-$	0,57
$[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$	17,1	$[\text{Au}(\text{SCN})_2]^- + e^- = \text{Au} + 2\text{SCN}^-$	0,66
$[\text{AuBr}_2]^-$	12,0	$[\text{AuBr}_2]^- + e^- = \text{Au} + 2\text{Br}^-$	0,98*
$[\text{AuCl}_2]^-$	9,0*	$[\text{AuCl}_2]^- + e^- = \text{Au} + 2\text{Cl}^-$	1,16
—	—	$\text{Au} + 3e^- = \text{Au}^0$	1,50
$[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$	~56,0	$[\text{Au}(\text{CN})_4]^- + 3e^- = \text{Au} + 4\text{CN}^-$	0,40*
$[\text{Au}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$	~59,0	$[\text{Au}(\text{NH}_3)_4]^{3+} + 3e^- = \text{Au} + 4\text{NH}_3$	0,33
$[\text{AuI}_4]^-$	47,7	$[\text{AuI}_4]^- + 3e^- = \text{Au} + 4\text{I}^-$	0,56*
$[\text{Au}(\text{SCN})_4]^-$	42,0	$[\text{Au}(\text{SCN})_4]^- + 3e^- = \text{Au} + 4\text{SCN}^-$	0,62
$[\text{AuBr}_4]^-$	32,0	$[\text{AuBr}_4]^- + 3e^- = \text{Au} + 4\text{Br}^-$	0,87*
$[\text{AuCl}_4]^-$	26,0	$[\text{AuCl}_4]^- + 3e^- = \text{Au} + 4\text{Cl}^-$	1,00

* Расчетное значение.

Значения энергий образования гидроксо-, хлоро- и гидроксохлорокомплексов золота приведены в табл. 1.2, а констант устойчивости и стандартных электродных потенциалов для ряда соединений – в табл. 1.3–1.7.

Таблица 1.2

Убыль энергии Гиббса при образовании соединений золота в воде при 298 К

Соединение	$-\Delta G_f^0$, кДж/моль			
	[42]	[43]	[44]	[45]
$[\text{Au}(\text{OH})_3]$	283,5	258,6	283,4	–
$[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$	–	–	–	455,6
$[\text{AuCl}_3(\text{OH})]^-$	–	–	–	275,7
$[\text{AuCl}_2(\text{OH})_2]^-$	–	–	–	340,9
$[\text{AuCl}(\text{OH})_3]^-$	–	–	–	400,3
$[\text{AuCl}_2]^-$	151,0	–	151,2	–
$[\text{AuCl}_4]^-$	234,6	–	235,1	–

Таблица 1.3

Константы устойчивости β гидроксокомплексов золота [46, 47]

Соединение	β	Температура, °С	Примечания
$\text{AuOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\lg \beta_1 = 20,1 + 0,4$	25	pH ~ 12,5
$[\text{Au}(\text{OH})_2]^-$	$\lg \beta_2 = 25,1$	25	$\text{Au}^+ + 2\text{OH}^- \leftrightarrow [\text{Au}(\text{OH})_2]^-$
$[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$	$\lg \beta_4 = 26,1$	20	$[\text{AuCl}_4]^- + 2\text{OH}^- \leftrightarrow [\text{Au}(\text{OH})_4]^-$

Таблица 1.4

Стандартные электродные потенциалы E^0 гидроксокомплексов золота [46, 48, 49]

Электродная пара	E^0 , В (н. в. э.)*	Примечания
$\text{AuOH} \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{Au}$	$0,51 \pm 0,03$	Получено расчетом
$[\text{Au}(\text{OH})_2]^-/\text{Au}$	0,40	Получено потенциометрией
$[\text{Au}(\text{OH})_3]/\text{Au}$	0,59	Щелочной раствор
$[\text{Au}(\text{OH})_3]/\text{Au}$	1,41	Кислый раствор
$[\text{Au}(\text{OH})_4]^-/\text{Au}$	$0,49 \pm 0,02$	Получено расчетом

* Нормальный водородный электрод.

Таблица 1.5

Значения констант устойчивости β и стандартных электродных потенциалов E^0 хлоридных анионов золота в воде при 298 К [47, 50]

Анион	β	E^0 , В (н. в. э.)	Примечание
$[\text{AuCl}_2]^-$	$11,0^{*1}$	$[\text{AuCl}_2]^- / \text{Au} = 1,15$	Относительно $[\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ По данным [23]
	$7,9 (473 \text{ K})^{*2}$		
$[\text{AuCl}_4]^-$	$26,0^{*2}$	$[\text{AuCl}_4]^- / \text{Au} = 1,0$ $[\text{AuCl}_4]^- / [\text{AuCl}_2]^- = 0,92$	Относительно $[\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$
$*1 \lg \beta_2 = \lg([\text{AuCl}_2]^- / [\text{Au}^+] [\text{Cl}^-]^2)$.			
$*2 \lg \beta_4 = \lg([\text{AuCl}_4]^- / [\text{Au}^+] [\text{Cl}^-]^4)$.			

Таблица 1.6

Гидросульфидные комплексы золота (I) [51–54]

Комплекс	Температура, °С	Среда
$\text{H}[\text{Au}(\text{HS})_2]$	150–350	Кислая (pH < 5)
AuHS	150–350	Кислая (pH > 5)
AuHS	25	Кислая
$[\text{Au}(\text{HS})_2]^-$	150–350	От нейтральной до слабощелочной
$[\text{Au}(\text{HS})_2]^-$	25	Нейтральная
$[\text{HS} - \text{Au} - \text{S} - \text{Au} - \text{SH}]^{2-}$	150–350	Сильнощелочная
$[\text{Au}_2\text{S}(\text{HS})]^-$	150–350	Сильнощелочная

Таблица 1.7

Константы устойчивости β гидросульфидных комплексов золота [55–57]

Реакция	$\lg \beta$	Температура, °С
$\text{Au}^+ + 2\text{HS}^- \leftrightarrow [\text{Au}(\text{HS})_2]^-$	23,1–19,5	175–250
$\text{Au}^+ + 2\text{HS}^- \leftrightarrow [\text{Au}(\text{HS})_2]^-$	29,7	25
$\text{Au}^+ + \text{HS}^- \leftrightarrow \text{AuHS}$	20,0	25

Золотохлористоводородная кислота $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ практически является сильной кислотой и имеет константу диссоциации $\sim 0,1$ [30].

В хлороводородной кислоте золото растворяется под воздействием таких окислителей, как газообразный хлор, диоксид марганца, хлориды железа (III) и меди (II). В присутствии хлорид-ионов образуются растворимые в водных средах анионные комплексы $[\text{AuCl}_2]^-$ и $[\text{AuCl}_4]^-$.

В водном растворе, содержащем $0,2\text{--}2,0$ моль/дм³ HCl, при 25 °С константа равновесия реакции $[\text{AuCl}_4]^- + 2\text{Au} + 2\text{Cl}^- \rightarrow 3[\text{AuCl}_2]^-$ равна $2 \cdot 10^{-8}$. Ион $[\text{AuCl}_4]^-$ устойчив в водных растворах ($K_{\text{дис}} = 10^{-30}$) [30, 34].

Золото легко восстанавливается из $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ солями железа (II), диоксидом серы, нитритом натрия, муравьиной кислотой и другими органическими восстановителями, а также металлами.

Применительно к металлургии золота характерна реакция растворения золота в царской водке, используемая в аффинажном производстве:

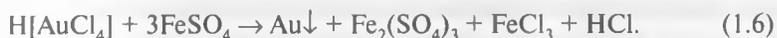


Промежуточный продукт этой реакции — хлористый нитрозил NOCl является активным окислителем золота.

Известен также способ жидкофазного хлорирования, широко использовавшийся ранее в промышленности для выщелачивания золота из руд, а в настоящее время применяющийся на ряде аффинажных производств:



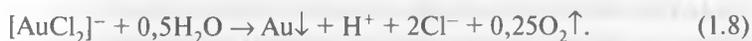
Из раствора золото можно легко выделить различными восстановителями, например солями двухвалентного железа:



Эффективны и другие восстановители: сернистый газ, уголь, щавелевая кислота, гидразин и пр.

Следует учитывать, что в хлоридной химии золота существенную роль играет гидролиз иона $[\text{AuCl}_4]^-$. Показано, что в водных растворах последовательно образуются такие комплексные соединения, как $[\text{AuCl}_3(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{AuCl}_3(\text{OH})]^-$, $[\text{AuCl}_2(\text{OH})_2]^-$, $[\text{AuCl}(\text{OH})_3]^-$ и $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$; их относительное содержание зависит от концентрации Cl^- и H^+ , а также от температуры [58, 59]. Определено, что степень гидролиза этих соединений увеличивается с ростом концентрации золота [60, 61].

При повышенных температурах протекают редокс-реакции с участием хлорокомплексов золота (I) и (III) [58]:

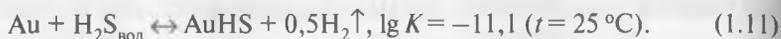


Сродство золота к сере выше, чем к кислороду, поэтому известно значительное число серосодержащих комплексов Au (I).

Сульфид золота (III) в щелочном растворе в присутствии гидросульфид-иона образует однозарядный анион:



Константа устойчивости $[\text{AuS}_2]^-$ равна $6,4 \cdot 10^2$ [30]. Другими реакциями, происходящими с выделением водорода, являются [52, 53, 55]:



Золото растворяется в кислых сульфитных и тиосульфатных растворах (в присутствии окислителей); в результате образуются гидросульфид $[\text{AuHS}(\text{SO}_2)]^0$ [62] и комплексный анион $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ ($K_{\text{дис}} = 10^{-29}$, $E^0 = 0,14$ В).

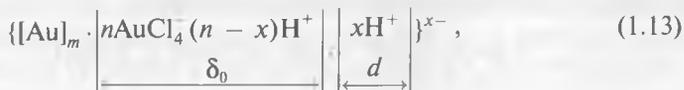
Золото может окислить и сама сера в виде полисульфид-ионов:



Образование гидросульфидных комплексных соединений золота при 25°C является экзотермическим процессом, что определяется преобладанием ковалентного взаимодействия между Au^+ и HS^- [63]. С увеличением температуры реакции становятся эндотермическими и характеризуются высокими положительными значениями энтропии, что указывает на преимущественно электростатическое взаимодействие. Соединения Au (I) с одним лигандом (AuHS) проявляют сильно выраженную координационную связь с водой, в то время как анионы золота (I), такие как $[\text{Au}(\text{HS})_2]^-$, образуют более слабую водородную связь, а такие как $[\text{Au}(\text{HS})_2\text{OH}]^{2-}$, самопроизвольно диссоциируют до двухкоординационных соединений и свободного лиганда. В водных растворах при низких значениях pH преобладает соединение $[\text{AuHS}(\text{H}_2\text{O})]$, что определяется высокой активностью воды. В околонейтральных растворах преобладает ион $[\text{Au}(\text{HS})_2]^-$, а при высоких значениях pH — $[\text{AuHS}(\text{OH})]^-$. Определено, что в растворах, насыщенных серой, стабильным (по отношению к $[\text{Au}(\text{HS})_2]^-$) является ион AuS_3^- .

1.4. Коллоидное золото

При восстановлении золота из разбавленных растворов его солей, а также при электрическом распылении золота в воде образуются коллоидные растворы, окраска которых зависит от степени дисперсности частиц, а интенсивность окраски — от их концентрации. Частицы золота в коллоидном растворе заряжены отрицательно. Гидрофобный золь золота в кислом хлоридном водном растворе можно представить схемой:



где $[Au]_m$ — ядро мицеллы (число атомов m в зависимости от условий может меняться от нескольких сотен до миллионов); $[AuCl_4]^-$ — ионы, определяющие отрицательный заряд коллоидной частицы золота и значение потенциала адсорбционного слоя толщиной δ_0 ; H^+ — противоионы, определяющие потенциал диффузионного слоя (электродинамический потенциал), из которых x ионов находятся в размытой части двойного слоя толщиной d ; n — число ионов $[AuCl_4]^-$, адсорбированных на поверхности ядра мицеллы, при этом $n \ll m$.

Устойчивая коллоидная система может образоваться, если соблюдены два главных условия: растворимость образующегося в результате реакции вещества мала и присутствует стабилизатор — соединение, которое адсорбируется на поверхности коллоидной частицы и защищает ее от коагуляции. В случае коллоидов золота их стабильность может быть обусловлена адсорбцией органических соединений, «генерируемых» в растворе активным углем [64].

Для золота показано, что образование центров кристаллизации при коагуляции начинается с полимеризации [65]. Процесс восстановления начинается только тогда, когда масса полимера становится «критической». Таким образом, способность золота существовать в виде полимеров вида $(AuCN)_n$ или $(Au)_n$ является предпосылкой для образования коллоидной частицы.

Показано, что рост коллоидных частиц во времени характеризует соотношение [66]

$$dD/d\tau = \text{const } D, \quad (1.14)$$

где D — диаметр частицы золота; τ — время.

Это означает, что большие по размеру частицы будут расти быстрее, а меньшие — медленнее. Поэтому имеется такой граничный размер, меньше которого скорость роста пренебрежимо мала (для частиц в ядре этот критический размер равен 1–2 нм). Следует отметить, что именно такой размер был экспериментально определен для частиц золота в микропорах активного угля [67].

В металлургических процессах золото, находясь в устойчивом коллоидном состоянии, может проявлять аномальные свойства: «зависать» в растворах, проходя через фильтры после операций осаждения, в значительных объемах улетучиваться с отходящими газами и пылями в пирометаллургических операциях [68]. Кроме того, в этих случаях могут искажаться результаты опробования и анализа на золото.

Гидрофобность золя золота определяет еще одно его свойство — обратимость, т. е. способность самопроизвольно переходить из осад-

ка обратно в раствор (пептизироваться). В случае кислых хлоридных растворов в качестве стабилизатора (пептизатора) золотосодержащего золя выступает потенциалопределяющий анион $[\text{AuCl}_4]^-$.

Аналогично коагуляции, при пептизации не соблюдается стехиометрия между содержанием пептизатора и количеством пептизированного осадка; достаточно, чтобы пептизатором было покрыто 10–25 % площади пептизируемого осадка. Скорость пептизации, как правило, растет при повышении температуры и при перемешивании.

Это определяет возможность образования стабильных коллоидов золота в условиях аффинажных производств, использующих гидрохлорирование и царсководочное растворение при перемешивании и повышенных температурах.

1.5. Каталитические свойства нанозолота

Длительное время применительно к реальным практическим задачам золото считалось плохим катализатором. Ситуация изменилась, когда была выявлена каталитическая активность нанозолота, нанесенного на подложку, при окислении CO, реализуемая при комнатной температуре [69]. Эта реакция важна как с точки зрения проблемы очистки автомобильных газов, так и с точки зрения получения водорода при реформинге метанола и других углеводородов в топливных ячейках. Эффективность этого процесса определяется наличием золота в виде наночастиц определенного размера, характером контакта золота и подложки и видом подложки [70].

Каталитическая активность наночастиц золота обусловлена несколькими факторами.

1. Наночастицы золота имеют уникальные электронные (и, следовательно, химические) свойства, определяемые квантово-размерными эффектами.

2. В наночастицах золота размером несколько нанометров примерно половина атомов способна реагировать с газообразными веществами. Эта способность реализуется через реакционные центры, расположенные на окончаниях, углах или ступеньках поверхности частиц [71]. Поверхностные центры содержат нескоординированные (активные) атомы золота (в виде Au^{n+}).

3. Активные атомы в основном сконцентрированы между золотом и подложкой, которая выполняет роль стабилизатора положительно заряженных атомов золота [72–74].

4. Максимум каталитической активности приходится на момент изменения электронного состояния кластера – при переходе от ме-

таллического к неметаллическому состоянию (при толщине слоя покрытия подложки в два атома, что определяет максимальное значение общей площади поверхности) [75].

5. Наибольшая каталитическая активность зафиксирована для частиц золота размером менее 5 нм, размещенных на оксидных подложках (Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 и др.) [71, 74, 76–78].

В отличие от подложек на основе металлических оксидов активный уголь, используемый в качестве подложки для коллоидного золота, не проявляет редокс-свойств. Золото на такой подложке активно в качестве окислителя в щелочной водной среде, однако отсутствие водной среды прекращает действие этого эффекта – это является еще одним отличием от катализаторов, нанесенных на подложку из металлических оксидов¹.

Кроме того, наличие углерода в составе активного угля определяет максимум каталитической активности при размере частиц золота ~7 нм [79, 80].

Обнаружено, что если наночастицы золота размером 3,6 нм адсорбированы активным углем, то дальнейшего роста частиц не наблюдается и начальная каталитическая активность золота в нанопорах не зависит от влияния подложки. Сделан вывод, что аэробное окислительное воздействие определяется «обнаженным» коллоидным золотом, в то время как уголь является инертной подложкой, предотвращающей укрупнение наночастиц [81–84].

Библиографический список

1. *Hvolbaek B., Janssens T., Clausen B. et al. // Nanotoday. 2007. Vol. 2, N 4. P. 14–18.*
2. *Bligaard T., Norskov J., Dahl S. et al. // J. Catal. 2004. Vol. 224. P. 206–217.*
3. *Kim J., Samano E., Koel B. et al. // Surf. Sci. 2006. Vol. 600. P. 4622–4632.*
4. *Kim J. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 2005. Vol. 127. P. 14592–14593.*
5. *Hammer B., Norskov J. // Nature. 2002. Vol. 376. P. 238–240.*
6. Теория неоднородного электронного газа : пер. с англ. / под ред. С. Лундквиста, Н. Марча. – М. : Мир, 1987. – 400 с.
7. *Schmidbaur H., Graf W., Muller G. // Angew. Chem. Int. Ed. 1988. Vol. 27. P. 417–419.*
8. *Pyykko P. // Ibid. 2004. Vol. 43. P. 4412–4456.*
9. *Biltz W., Weibke F., Ehrhorn H., Wedemeyer R. // Z. Anorg. Allgem. Chem. 1938. B. 236. S. 12–23.*

¹ В состав зольной части активированных углей входят оксиды металлов, что может определить протекание редокс-процессов и в отсутствие водной среды.

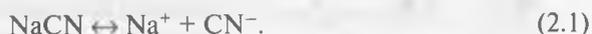
10. *Sommer A.* // Nature. 1943. Vol. 152. P. 215.
11. *Gimeno M.* Modern supramolecular gold chemistry: gold-metal interactions and applications / ed. A. Laguna. – Weinheim : John Wiley & Sons, 2008. P. 1–64.
12. *Feldman C., Jansen M.* // Angew. Chem. Int. Ed. 1993. Vol. 32. P. 1049–1050.
13. *Feldman C., Jansen M.* // Z. Anorg. Allgem. Chem. 1995. B. 621. S. 1907–1917.
14. *Mudring A., Jansen M.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2000. Vol. 39. P. 3066–3067.
15. *Mudring A., Nuss J., Wedig U., Jansen M.* // J. Solid State Chem. 2000. Vol. 155. P. 29–36.
16. *Fossgaard O., Gropen O., Eliav E., Saue T.* // J. Chem. Phys. 2003. Vol. 119. P. 9355–9364.
17. *Jansen M.* // Chem. Soc. Rev. 2008. Vol. 37. P. 1826–1835.
18. *Schmidbaur H.* // Gold Bulletin. 2000. Vol. 33. P. 3–10.
19. *Schmidbaur H., Schier A.* // Chem. Soc. Rev. 2008. Vol. 37. P. 1931–1951.
20. *Gimeno M., Laguna A.* Comprehensive coordination chemistry / ed. J. McCleverty, T. Meyer. – New York : Elsevier, 2003. P. 911–1145.
21. *Jones P.* // Z. Naturforsch. Teil B. 1982. B. 37. S. 823–824.
22. *Esperas S.* // Acta Chem. Scand. A. 1976. Vol. 30. P. 527–530.
23. *Angermaier L., Zeller E., Schmidbaur H.* // J. Organometall. Chem. 1994. Vol. 472. P. 371–376.
24. *Ahrland S., Aurivillius B., Dreisch K.* et al. // Acta Chem. Scand. 1992. Vol. 46. P. 262–265.
25. *Preinsenberger M., Schier A., Schmidbaur H.* // J. Chem. Soc.-Dalton Trans. 1999. P. 1645–1650.
26. *Coker N., Bauer J., Elder R.* // J. Amer. Chem. Soc. 2004. Vol. 126. P. 12–13.
27. *Herring F., Hwang G., Lee K.* et al. // Ibid. 1992. Vol. 114. P. 1271–1277.
28. *Elder S., Lucier G., Hollander F., Bartlett N.* // J. Amer. Chem. Soc. 1997. Vol. 119. P. 1020–1026.
29. *Liddle K., Parkin C.* // J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1972. P. 26–28.
30. *Бусев А. И., Иванов В. М.* Аналитическая химия золота. – М. : Наука, 1973. – 263 с.
31. *Рему Г.* Курс неорганической химии. Т. 2. – М. : Мир, 1966. – 836 с.
32. *Buehrer T., Roseveare W.* // J. Amer. Chem. Soc. 1927. Vol. 49. P. 1989–1991.
33. *Jirsa F., Jelinek H.* // Z. Elektrochem. 1924. B. 30. S. 286–289, 535–537.
34. *Паддефет Р.* Химия золота : пер. с англ. – М. : Мир, 1982. – 264 с.
35. *Меретуков М. А.* Золото: химия, минералогия, металлургия. – М. : Руда и Металлы, 2008. – 528 с.
36. *Finkelstein N., Hancock R.* // Gold Bull. 1974. Vol. 7, N 3. P. 72–77.
37. *Hiskey J., Alturi V.* // Miner. Proc. Extract. Metall. Rev. 1988. Vol. 4. P. 95–134.
38. *Nicol M., Fleming C., Paul R.* The extractive metallurgy of gold in South Africa / ed. G. Stanley. – Johannesburg : SAIMM, 1987. P. 831–905.

39. *Skibsted L., Bjerrum J.* // Acta Chem. Scand. 1974. Vol. A28, N 7. P. 740–746, 764–770.
40. *Gammons C., Yu Y., Williams-Jones A.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1997. Vol. 61. P. 1971–1983.
41. *Tossell J.* // Ibid. 1996. Vol. 60. P. 17–29.
42. *Bertocci U., Wagman D.* Standard electrode potentials in aqueous solutions / ed. A. Bard, J. Jordan, R. Parsons. — New York : Marcel Dekker, 1985. P. 313–320.
43. *Pourbaix M.* Atlas of the electrochemical equilibria in aqueous solutions. — Houston : NACE, 1974. P. 400–405.
44. J. Phys. Chem. Ref. Data. 1982. Vol. 11, Suppl. 2. P. 2–164.
45. *Baes C., Mesmer R.* The hydrolysis of cations. — New York : John Wiley & Sons, 1976. — 284 p.
46. *Пещевецкий Б. И., Еренбург А. М., Белеванцев В. И., Казаков В. П.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. 1970. Вып. 4. С. 75–83.
47. *Белеванцев В. И., Колонин Г. Р., Васильева Н. Г.* и др. // Тр. Инст. геол. геофиз. СО АН СССР. 1982. № 505. С. 83–89.
48. *Vlassopoulos D., Wood S.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1990. Vol. 54. P. 3–12.
49. *Gadet M., Pouradier J.* // C. R. Seances Acad. Sci. 1972. С. 295. S. 1061–1066.
50. *Skibsted L., Bjerrum J.* // Acta Chem. Scand. 1974. Vol. A28. P. 764–770.
51. *Shenberger D., Barnes H.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1989. Vol. 53. P. 269–278.
52. *Renders P., Seward T.* // Ibid. 1989. Vol. 53. P. 245–253.
53. *Hayashi K., Ohmoto H.* // Ibid. 1991. Vol. 55. P. 2111–2126.
54. *Белеванцев В. И., Пещевецкий Б. И., Шамовская Г. И.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. 1981. Вып. 1. С. 81–92.
55. *Seward T.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1973. Vol. 37. P. 379–399.
56. *Baranova N., Ryzhenko B.* // Geochem. Int. 1981. Vol. 18. P. 46–51.
57. *Webster J.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1986. Vol. 50. P. 1837–1845.
58. *Raubenheimer H., Cronie S.* Gold: progress in chemistry, biochemistry and technology / ed. H. Schmidbaur. — New York : John Wiley & Sons, 1999. P. 557–632.
59. *Peck J., Tait C., Swanson B., Brown G.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1991. Vol. 55. P. 671–676.
60. *Chateau H., Gadet M., Pouradier J.* // J. Chim. Phys. 1966. Vol. 63. P. 269–273.
61. *Белеванцев В. И., Колонин Г. Р., Ряховская С. К.* // Журн. неорг. химии. 1972. Т. 17. С. 1303–1309.
62. *Pokrovski G.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 2009. Vol. 73. P. 5406–5427.
63. *Меретуков М. А., Рудаков В. В., Злобин М. Н.* Геотехнологические исследования для извлечения золота из минерального и техногенного сырья. — М. : Горная книга, 2011. — 438 с.
64. *Меретуков М. А.* Активные угли и цианистый процесс. — М. : Руда и Металлы, 2007. — 288 с.

65. *Turkevich J.* // *Gold Bull.* 1985. Vol. 18, N 3. P. 86–91.
66. *Turkevich J.* // *Ibid.* N 4. P. 125–131.
67. *Cook R., Crathorne E., Monhemius A., Perry D.* // *Hydrometallurgy.* 1989. Vol. 22, N 1/2. P. 171–182.
68. *Котляр Ю. А., Меретуков М. А., Стрижко Л. С.* *Металлургия благородных металлов. Т. 1.* – М.: Руда и Металлы, 2005. – 432 с.
69. *Haruta M., Kobayashi T., Sano H., Yamada N.* // *Chem. Lett.* 1987. Vol. 2. P. 405–408.
70. *Molina L., Hammer B.* // *Appl. Catal. A.* 2005. Vol. 291. P. 21–31.
71. *Choudhary T., Goodman D.* // *Ibid.* 2005. Vol. 291. P. 32–36.
72. *Moreau F., Bond G.* // *Ibid.* 2006. Vol. 302. P. 110–117.
73. *Bond G., Thompson D.* // *Gold Bull.* 2000. Vol. 33. P. 41–50.
74. *Bond G., Thompson D.* // *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1999. Vol. 41. P. 319–388.
75. *Haruta M.* // *Gold Bull.* 2004. Vol. 37, N 1/2. P. 27–36.
76. *Bond G.* // *Ibid.* 2001. Vol. 34, N 4. P. 117–119, 140.
77. *McIntosh D., Ozin G.* // *Inorg. Chem.* 1976. Vol. 15. P. 2869–2871.
78. *McIntosh D., Ozin G.* // *Ibid.* 1977. Vol. 17. P. 51–59.
79. *Bianchi C., Biella S., Gervasini A.* et al. // *Catal. Lett.* 2003. Vol. 85. P. 91–96.
80. *Bianchi C., Porta F., Prati L., Rossi M.* // *Topics Catal.* 2000. Vol. 13. P. 231–236.
81. *Biella S., Castiglioni G., Fumagalli C.* et al. // *Catal. Today.* 2002. Vol. 72. P. 43–49.
82. *Porta F., Rossi M.* // *J. Mol. Catal. A.* 2003. Vol. 204/205. P. 553–559.
83. *Prati L., Rossi M.* // *J. Catal.* 1998. Vol. 176. P. 552–560.
84. *Comotti M., Della Pina C., Matarrese R., Rossi M.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004. Vol. 43. P. 5812–5815.

Глава 2. Структура и свойства цианидных соединений золота

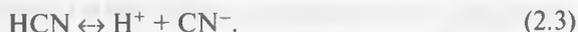
Цианиды щелочных и щелочноземельных металлов при растворении в воде в концентрациях, обычно используемых в золотодобывающей промышленности ($\sim 10^{-2}$ моль/дм³), практически нацело диссоциируют:



Свободный цианид-ион в воде гидролизуется, образуя циановодородную кислоту и гидроксид-ион, способствующий увеличению значения pH:



Так как HCN является слабой кислотой, она диссоциирует в воде в незначительной степени:



Для реакции (2.3) при 25 °C $K_a = 6,2 \cdot 10^{-10}$ и $pK_a = 9,31$ [1]. Рис. 2.1 характеризует смещение равновесия этой реакции при изменении pH. Из данного рисунка видно, что если при pH = 9,3 соотношение HCN:CN⁻ = 1:1, то при pH = 10,2 примерно 90 % от общего содержания цианида существует в виде свободного цианида (т. е. в виде аниона CN⁻). Обратное наблюдается при pH = 8,4.

С точки зрения гидрометаллургии золота наиболее важны такие соединения, как цианид-ион CN⁻, «простой» цианид AuCN, дицианоаурат (I) водорода H[Au(CN)₂], соли этой кислоты (например, Na[Au(CN)₂]) и соответствующий ей дицианауратный анион [Au(CN)₂]⁻.

Цианид золота AuCN малорастворим в воде. При нагревании его кристаллического порошка в водном растворе

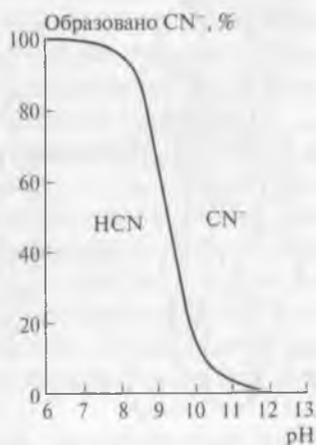


Рис. 2.1. Соотношение между цианидными соединениями в водном растворе в зависимости от pH

КОН в фазе раствора образуется $K[Au(CN)_2]$, а в осадке остается металлическое золото. При взаимодействии $AuCN$ с раствором сульфида аммония образуется нерастворимый сульфид Au_2S .

Суспензия $AuCN$ в инфракрасном (ИК) спектре характеризуется полосой $\nu(CN)$ при $2261 \pm 2 \text{ см}^{-1}$ [2]. В твердом состоянии это соединение состоит из полимерных параллельных цепей $(-Au-C-N-Au-C-N-Au-)$, расположенных вдоль оси, перпендикулярно которой чередуются плоскости атомов золота и цианогрупп [3]; в $AuCN$ определено преобладание ковалентной структуры с двойной связью $Au^+ = C = N^-$, а соседние молекулы расположены строго параллельно (рис. 2.2) [4].

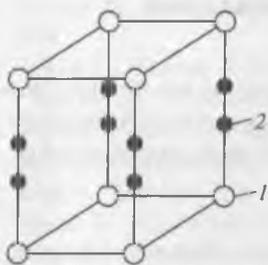


Рис. 2.2. Структура элементарной кристаллической ячейки $AuCN$:
1 — Au; 2 — CN

В системе $KCN - AuCN - H_2O$ наибольшая растворимость отмечена при концентрации KCN 4,78 %, при этом в растворе образуется только $K[Au(CN)_2]$. Кристаллы этого соединения имеют ромбоэдрическое строение с параметрами решетки $a = 0,974 \text{ нм}$ и $c = 2,636 \text{ нм}$.

Структура кристалла $K[Au(CN)_2]$ образована слоями ионов калия, чередующимися со слоями комплексных анионов золота [5], каждая пара этих слоев смещена на $1/3$ длины диагонали z базы ячейки (рис. 2.3). Это смещение определяет ромбоэдрическую структуру кристалла. В табл. 2.1 приведены межатомные расстояния и углы между связями, определяющие структуру дигианурата калия, изображенную на рис. 2.3.

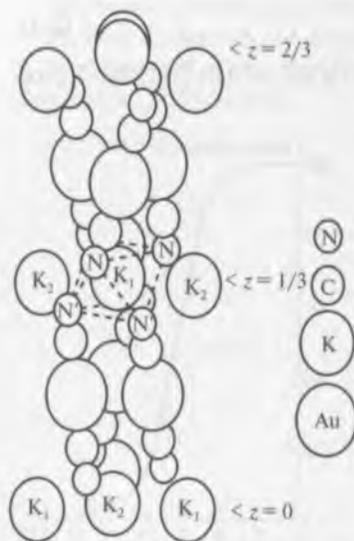


Рис. 2.3. Строение части молекулы $K[Au(CN)_2]$. Показана укороченная часть элементарной ячейки

ИК-спектр $K[Au(CN)_2]$ в твердом состоянии характеризуется абсорбционными пиками при $\nu = 2141$ и 427 см^{-1} , что относят к асимметричным валентным колебаниям связей $C \equiv N$ и $C-Au-C$ соответственно [6]. В ИК-спектре водно-

Таблица 2.1

Данные, характеризующие структуру $K[Au(CN)_2]$ (см. рис. 2.3)

Связь	Длина связи, нм	Определяемый угол	Угол, град
K_1-N	$0,279 \pm 0,014$	$Au-C-N$	$172,8 \pm 7,5$
K_2-N	$0,27 \pm 0,014$	$C-Au-N$	$20,4 \pm 2,9$
K_2-N	$0,283 \pm 0,014$	$C-Au-C$	$178,2 \pm 1,7$
$Au-C$	$0,212 \pm 0,014$	—	—
$C \equiv N$	$0,117 \pm 0,02$	—	—

го раствора $K[Au(CN)_2]$ имеется один максимум поглощения при $\nu = 2147 \text{ см}^{-1}$ [2].

Комплексный анион $[Au(CN)_2]^-$ является прочным соединением — константа устойчивости этого иона в водном растворе составляет $\sim 10^{39}$. Ион дицианаурата (I) окисляется галогенами с образованием аниона золота (III) — транс- $[Au(CN)_2X_2]^-$, где $X = Cl, Br$ или I [7].

Дицианокомплексы, содержащие медь (I), серебро (I), золото (I) и ртуть (II), являются наиболее прочными среди комплексов, характеризующихся координационным числом 2; они устойчивы к гидролизу, а в случае $[Au(CN)_2]^-$ — и к диспропорционированию. Линейные структуры этих комплексов определены с помощью рентгеноструктурного анализа, рамановской и ИК-спектроскопии [7–10]. Способность к образованию линейных цианидных комплексов для металлов подгруппы меди определяется отношением второй и третьей констант устойчивости ионов [7]. Это отношение ($\lg \beta_3 / \lg \beta_2$) составляет 1,25 для меди (I), 1,11 для серебра (I) и 1,0 для золота (I). Способность к образованию линейных комплексов обратна этому ряду: $Au > Ag > Cu$.

Система координат для линейных дицианокомплексов показана на рис. 2.4.

Основные орбитальные функции для металла и лиганда в этих комплексах приведены в табл. 2.2, а схема, характеризующая уровни энергии молекулярных орбиталей $[Au(CN)_2]^-$, — на рис. 2.5. Так как этот комплексный анион имеет электронную конфигурацию d^{10} , высшей занятой молекулярной орбиталью является $2\sigma_g^+(z^2)$. Орбитали, соответствующие симметриям σ_g^+ и π_g , являются связывающими, в то время как Δ_g -орбитали — несвязывающие.

Связи в дицианауратном ионе способны поляризоваться вследствие делокализации $5d$ -электронов и передачи заряда от металла лиганду (от Au $5d$ к $\pi^* CN^-$). Это уменьшает эффективный заряд на атоме золота: $N \equiv \overset{\delta-}{C} - Au - \overset{\delta+}{C} \equiv \overset{\delta-}{N}$.

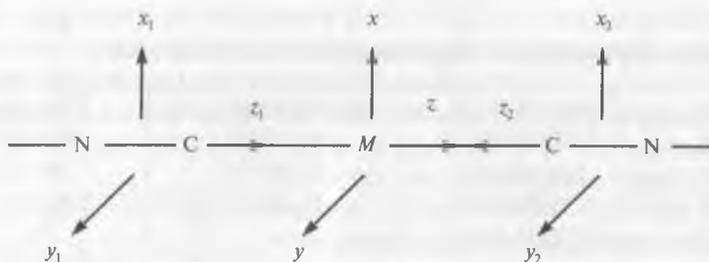


Рис. 2.4. Система координат для линейных дицианокомплексов

Таблица 2.2

Основные орбитальные функции для металла и лиганда в составе линейных комплексов вида $[M(CN)_2]^-$

Тип симметрии	Орбитали металла	Комбинации орбиталей лиганда*
σ_g^+	$nd_{z^2}, (n+1)s$	$(1/2)^{1/2}[\sigma(1) + \sigma(2)]$
σ_u^+	$(n+1)p_z$	$(1/2)^{1/2}[\sigma(2) - \sigma(1)]$
π_g	nd_{xz}, nd_{yz}	$(1/2)^{1/2}[\pi_x(2) - \pi_x(1)]$ $(1/2)^{1/2}[\pi_x(2) - \pi_y(1)]$
π_u	$(n+1)p_x, (n+1)p_y$	$(1/2)^{1/2}[\pi_x(1) + \pi_x(2)]$ $(1/2)^{1/2}[\pi_x(1) - \pi_y(2)]$
Δ_g	$nd_{x^2-y^2}, nd_{xy}$	—

* $\sigma(i), \pi_x(i)$ и $\pi_y(i)$ — функции отображают молекулярные орбитали цианид-иона.

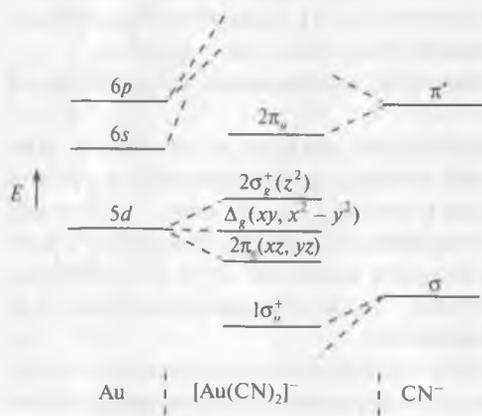


Рис. 2.5. Упрощенная схема уровней энергии молекулярных орбиталей $[Au(CN)_2]^-$

Механизм образования связи в данном случае включает d -орбитальное воздействие на σ -связывание Au — C и на π -связывание с CN^- -лигандом (как донорное, так и акцепторное).

Изучение валентных колебаний связи золота — лиганд методами оптической абсорбционной спектроскопии позволило получить информацию о прочности и степени ковалентности этой связи.

Частота валентного колебания связи определяется атомными массами металла и лиганда, силовой константой связи (которая зависит от прочности связи металл – лиганд) и сравнением данного колебания с другими, характерными для молекул с той же группой симметрии.

Линейные дицианиды имеют семь типов нормальных колебаний, три из которых проявляются в рамановском спектре и четыре – только в ИК-спектре, поэтому данные методы дополняют друг друга. Характеристики валентных и деформационных колебаний показаны в табл. 2.3 [8–10], а в табл. 2.4 приведены результаты расчета (по методу молекулярных орбиталей как приближения линейной комбинации атомных орбиталей) электронного строения некоторых других линейных ионов золота [7]. Из данных табл. 2.4 следует, что связи металл – лиганд в комплексах золота (I) в основном ковалентные. Данные, характеризующие заселенность орбиталей, свидетельствуют о том, что *6s*- и *6p*-орбитали золота участвуют в образовании связи и что заряд золота в этих комплексах всегда меньше единицы. Аналогичные данные получены для цианидного комплекса золота [11, 12].

Таблица 2.3

Типы колебаний и их характеристические частоты в линейных молекулах $NCMCN$ ($M - Au, Ag$)

Частота	Тип связи	Проявление в спектре	Схема колебаний					Характеристические частоты, cm^{-1}	
			N	C	M	C	N	$[Au(CN)_2]^-$	$[Ag(CN)_2]^-$
ν_1	Σ_g^+	СКР*	$\leftarrow \circ$	$\circ \rightarrow$	\circ	$\leftarrow \circ$	$\circ \rightarrow$	$2159,5 \pm 3,0$	$2146 \pm 2,0$
ν_2	Σ_g^+	СКР	$\leftarrow \circ$	$\leftarrow \circ$	\circ	$\circ \rightarrow$	$\circ \rightarrow$	$452,0 \pm 5,0$	$360 \pm 5,0$
ν_3	Σ_u^-	ИК	$\leftarrow \circ$	$\circ \rightarrow$	\circ	$\circ \rightarrow$	$\leftarrow \circ$	$2141,0 \pm 0,2$	$2140 \pm 0,5$
ν_4	Σ_u^-	ИК	$\leftarrow \circ$	$\leftarrow \circ$	$\circ \rightarrow$	$\leftarrow \circ$	$\leftarrow \circ$	$427,0 \pm 1,0$	$390 \pm 2,0$
ν_5	π_g	СКР	$\circ \downarrow$	$\circ \uparrow$	\circ	$\circ \downarrow$	$\circ \uparrow$	$305,0 \pm 5,0$	$250 \pm 5,0$
ν_6	π_u	ИК	$\circ \downarrow$	$\circ \uparrow$	\circ	$\circ \uparrow$	$\circ \downarrow$	$368,0 \pm 10,0$	$310 \pm 5,0$
ν_7	π_u	ИК	$\circ \downarrow$	\circ	$\circ \uparrow$	\circ	$\circ \downarrow$	$\sim 100,0$	$\sim 107,0$

* СКР – спектроскопия комбинационного рассеяния (рамановская).

Таблица 2.4

Заселенность орбиталей и заряды атомов в комплексах золота (I) с галогенами

Орбиталь	F	Cl	Br	I
5d	9,723	9,817	9,854	9,955
6s	0,582	0,722	0,735	0,637
6p	0,197	0,348	0,380	0,499
$q(\text{Au})^*$	+0,498	+0,113	+0,031	-0,092
$q(X)^*$	-0,749	-0,556	-0,515	-0,454

* q – электронный заряд на атоме золота или ионе X^- .

В связи золото – цианид-ион заметны вклады σ -донорного и π -дативного взаимодействий. Последнее является результатом переноса электронной плотности с заселенных 5d-орбиталей золота на вакантные π^* -орбитали координированного цианид-иона.

Анализ ультрафиолетового (УФ) спектра иона $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ показал, что по убыванию энергии орбитали на 5d-уровне расположены в ряд: $5d z^2 \geq 5d_{xy}, 5d x^2 - y^2 > 5d_{xz}, 5d_{yz}$ (за z принята молекулярная ось, см. рис. 2.4) [11, 12]. Десять 5d-электронов в малой степени участвуют в образовании связей, т. е. являются «остовными». Это определяется тем, что $5d_{xz}$ - и $5d x^2 - y^2$ -орбитали являются несвязывающими, $5d z^2$ -орбиталь слабо дестабилизируется σ -взаимодействием, а $5d_{xz}$ - и $5d_{yz}$ -орбитали слабо стабилизируются за счет π -взаимодействия с вакантными π^* -орбиталями цианид-ионов [11–14].

На рис. 2.6 приведены электронные спектры линейных комплексов в водных растворах, характеризующие интенсивность абсорбции (E_a) и отличающиеся по степени сложности от насыщенного спектра для $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ до практически «пустого» для $[\text{Hg}(\text{CN})_2]$ [13, 14].

Таблица 2.5

 Силовые константы (F) и интенсивность колебаний (k_6) в комплексах $[\text{M}(\text{CN})_2]^-$ (M – Au, Ag) и $[\text{Hg}(\text{CN})_2]$

Комплекс	$F(\text{MC}), \text{H/м}$	$F(\text{CN}), \text{H/м}$	$F(\text{MC}, \text{MC}), \text{H/м}$	$k_6 \cdot 10, \text{м/моль}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	183	1704	22	3100
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	281	1675	51	4980
$[\text{Hg}(\text{CN})_2]$	261	1762	14	71

Примечание. $F(\text{MC})$ и $F(\text{CN})$ – силовые константы первичной связи; $F(\text{MC}, \text{MC})$ – силовая константа взаимодействия соседних MC-связей.

В табл. 2.5 приведены значения некоторых силовых констант для ионов $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ и $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, а также недиссоциированной молекулы $[\text{Hg}(\text{CN})_2]$ [8–10]. Значения силовых констант $F(\text{MC}, \text{MC})$ и интенсивности валентных колебаний (k_6), приведенные в той же таблице, определяют степень π -взаимодействия. Эти величины образуют ряд: $[\text{Au}(\text{CN})_2]^- > [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- > [\text{Hg}(\text{CN})_2]$, т. е. сильнее всего π -взаимодействие проявляется для цианидного комплекса золота (I). Если силовые константы связи металл – углерод для $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ и $[\text{Hg}(\text{CN})_2]$ примерно равны, то σ -связь (MC) для $[\text{Hg}(\text{CN})_2]$ прочнее. Это подтверждается и значениями $F(\text{CN})$. Таким образом, усиление σ -взаимодействия ($\text{M} \leftarrow \text{C}$) приводит к увеличению энергии связи $\text{C} \equiv \text{N}$, а увеличение π -взаимодействия ($\text{M} \rightarrow \text{C}$) – к ее уменьшению. Поэтому ион $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ характеризуется самой малой силовой константой $F(\text{CN})$. Более высокая прочность связи металл – углерод в $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$

по сравнению с $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ определяет и более высокое значение константы устойчивости комплекса (10^{39} и 10^{21} соответственно).

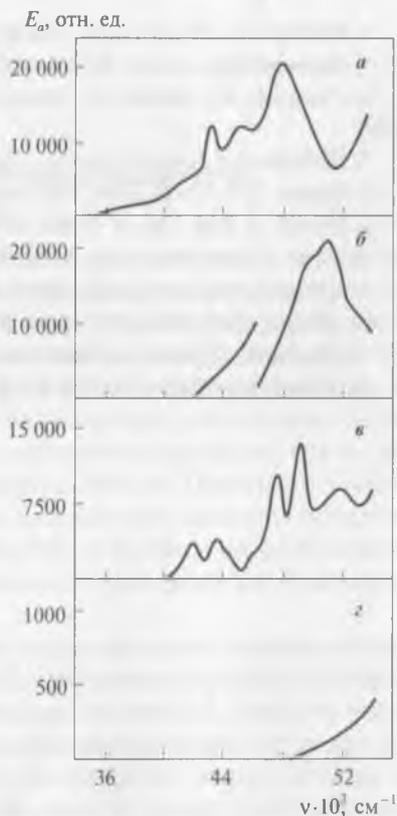


Рис. 2.6. УФ-спектры дицианокомплексов в водном растворе:
 а – $\text{K}[\text{Cu}(\text{CN})_2]$; б – $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$;
 в – $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$; г – $[\text{Hg}(\text{CN})_2]$

Библиографический список

1. Marsden J., House I. The chemistry of gold extraction. – New York : Ellis Horwood, 1993. – 597 p.
2. Jones L., Penneman R. // J. Chem. Phys. 1954. Vol. 22, N 6. P. 965–970.
3. Бусев А. И., Иванов В. М. Аналитическая химия золота. – М. : Наука, 1973. – 264 с.

4. *Жданов Г. С., Шугам Е. А.* // Журн. физ. химии. 1945. Т. 19. С. 519–523.
5. *Rozenzweig A., Cromer D.* // Acta Cryst. 1959. Vol. 12. P. 709–712.
6. *Penneman R., Staritzky E., Jones L.* // J. Amer. Chem. Soc. 1956. Vol. 78, N 1. P. 62.
7. *Паддефем Р.* Химия золота. – М. : Мир, 1982. – 259 с.
8. *Jones L.* // J. Chem. Phys. 1957. Vol. 26. P. 1578.
9. *Jones L.* // Ibid. Vol. 27. P. 468, 665.
10. *Jones L.* // Spectrochim. Acta. 1963. Vol. 19. P. 1675–1681.
11. *Zwanziger H., Reinhold J., Hoyer E.* // Z. Chem. 1974. B. 14. S. 489.
12. *Zwanziger H., Reinhold J., Hoyer E.* // Ibid. B. 15. S. 69.
13. *Mason W.* // J. Amer. Chem. Soc. 1973. Vol. 95. P. 3573–3581.
14. *Mason W.* // Ibid. 1976. Vol. 98. P. 5182–5187.

Глава 3. Влияние релятивистских эффектов на свойства золота

За последние два десятилетия сформировалась такая наука, как нанохимия, объектами которой являются синтез наночастиц и изучение их реакционной способности на атомно-молекулярном уровне [1, 2]. Термин «коллоид», использовавшийся еще Оствальдом [3], в дальнейшем применялся наряду с такими, как «наночастица» и «кластер», — все эти термины констатировали тот факт, что данная частица содержит от нескольких единиц до нескольких сотен тысяч или миллионов атомов при размере частицы 1–100 нм. Понятие о небольшой группе (кластере) атомов, ионов или молекул является обычным для химии и металлургии и используется для описания образования зародышевой фазы при кристаллизации, формировании ассоциатов в жидкостях и расплавах и др. [4].

В современном понимании кластеры являются образованиями на основе атомов, молекул или ионов, в то время как коллоиды представляют вещество в конденсированном состоянии. Следует также отметить различие между нано- и ультрадисперсными системами [5]. Последний термин, используемый в коллоидной химии, относится к системам частиц, для которых существенен вклад поверхности в термодинамические характеристики. Это предполагает возможность изменения поверхностных свойств, например поверхностного натяжения. При этом объемные свойства частиц считают неизменными. Под наноразмерными подразумевают системы, объемные свойства которых изменяются в зависимости от размера частиц.

Свойства кластеров зависят от числа входящих в них атомов N , причем исчезновение такой зависимости с ростом N свидетельствует о переходе материала из кластерного состояния в массивное. Кластеры золота в диапазоне размеров 1–10 нм в ряде случаев проявляют свойства (химические и физические), совершенно отличающиеся от свойств массивного металла [6].

Однако некоторые свойства золота (на атомном уровне) определяются другими эффектами, проявляющимися как в массивном, так и в кластерном состояниях. Эти свойства определяются релятивистскими эффектами [7–10].

Так как в электронной структуре золота $4f$ -электроны экранируют $5d$ -, $6s$ - и $6p$ -электроны от заряда ядра, результатом экранирования является эффект, аналогичный лантаноидному сжатию¹. Для $5d$ -металлов этот эффект определяет значение постоянной решетки, как у $4d$ -металлов [11]. Отсутствие монотонного изменения свойств при увеличении атомного номера элементов, входящих в подгруппу меди, длительное время объяснялось именно этим влиянием. Однако золото занимает такое место в Периодической системе, где эффекту лантаноидного сжатия сопутствуют релятивистские эффекты [11].

Одно из основных положений теории относительности постулирует, что масса тела бесконечно увеличивается, когда его скорость достигает скорости света c . Математически это соотношение соответствует уравнению [12]

$$m = m_0 / \sqrt{1 - (v/c)^2}, \quad (3.1)$$

где m — скорректированная масса; m_0 — нерелятивистская масса; v — скорость.

Для данного атома средняя радиальная скорость $1s$ -электронов $v_r = Z$, где Z — атомное число. Поэтому отношение v/c может быть вычислено как $Z/137$ ($c = 137$ а. е.). Для золота $Z = 79$ и отношение v/c для $1s$ -электронов равно $79/137 \approx 0,58$, т. е. эти электроны имеют радиальную скорость, составляющую $\sim 58\%$ от скорости света. Увеличение массы электронов определяет уменьшение боровского радиуса электронных орбит, это релятивистское воздействие реализуется в сжатии $1s$ -орбитали и всех других s - и p -орбиталей. В существенных масштабах это воздействие проявляется для элементов с заполненными $4f$ - и $5d$ -орбиталями [12]. Результатом является приближение электронов к ядру атома и увеличение энергии ионизации, особенно явно проявляющееся для золота (рис. 3.1) [13, 14].

Для компенсации этого смещения более удаленные s - и p -орбитали, также имеющие высокую электронную плотность, сжимаются [15, 16]. Это приводит к дополнительному экранированию ядра атома от $5d$ - и $5f$ -орбиталей, которые не обладают высокой электронной плотностью и менее чувствительны к релятивистским эффектам. Поэтому указанные орбитали дестабилизируются и расширяются, что сопровождается увеличением их энергии [17]. Для золота влияние этих эффектов на значение общей энергии сравнимо с вкладом энергии химической связи [9].

¹ Лантаноидное сжатие — последовательное уменьшение размера атомов в ряду элементов, входящих в группу лантаноидов.

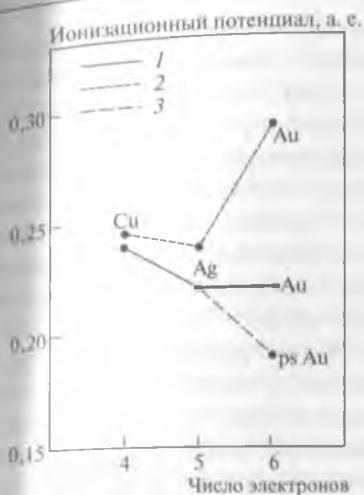


Рис. 3.1. Относительные значения ионизационных потенциалов металлов подгруппы меди [13, 14]: 1 – с учетом релятивистских эффектов; 2 – без учета релятивистских эффектов; 3 – псевдопотенциал (*ps*), без учета *f*-электронов

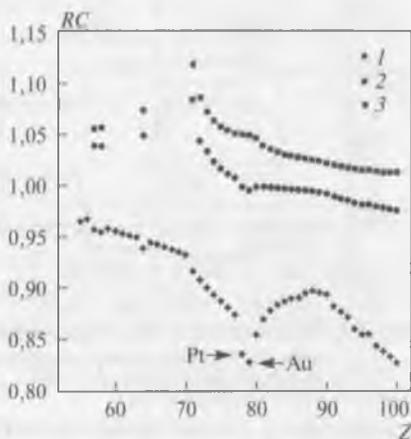


Рис. 3.2. Релятивистское сжатие (*RC*) для *6s*-орбитали и расширение *5d*-орбиталей элементов с атомным номером $Z = 55-100$ [18]: 1 – *6s*-орбитали; 2 – *5d*-орбитали ($j = l + 1/2$); 3 – *5d*-орбитали ($j = l - 1/2$)

Следствиями релятивистского воздействия на массу электронов являются: сжатие *1s*-орбитали примерно на 15 % [7], а также уменьшение атомного радиуса золота на 20 % [17].

Рис. 3.2 иллюстрирует релятивистское сжатие *6s*-орбиталей и расширение *5d*-орбиталей тяжелых элементов в зависимости от их атомного номера Z [8]. Как видно из рисунка, электронная структура золота в значительной мере подвержена релятивистским воздействиям, что определяет существенные отличия химических свойств этого элемента.

По степени воздействия лантаноидное сжатие примерно сравнимо с релятивистскими эффектами [11]. Если проявление релятивности отсутствует, это определяет ситуацию, когда нерелятивистские *5d*- и *6s*-орбитальные энергии золота подобны *4d*- и *5s*-орбитальным энергиям серебра (рис. 3.3). При наличии релятивистских эффектов ситуация резко изменяется как для атомов этих металлов, так и для их соединений (в данном случае для гидридов).

В электронной структуре золота вследствие релятивистского *5d*-расширения, так же как релятивистского *6s*-сжатия, наблюдается значи-

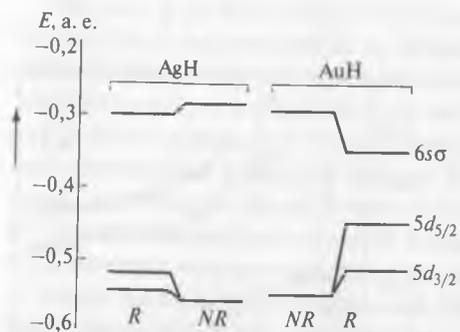


Рис. 3.3. Релятивистские (*R*) и нерелятивистские (*NR*) орбитальные энергии (*E*) молекул AuH и AgH [11]

тельное перекрытие орбиталей. Электроотрицательные лиганды (σ -акцепторы) определяют *d*-участие, а электроположительные лиганды (σ -доноры) – *p*-участие в связи золото – лиганд. Наличие *sp*- или *sd*-гибридизации зависит от природы лиганда и координационного числа.

Вклад релятивистских эффектов в свойства золота показан в табл. 3.1, где расчетные значения некоторых величин,

сделанные с учетом релятивистости, хорошо совпадают с экспериментальными данными [19].

Ниже перечислены основные проявления релятивистских эффектов в физических и химических свойствах золота [10]:

- сжатие *6s*-орбиталей и их стабилизация определяют высокую устойчивость металлического состояния и возможность образования отрицательного иона – ауриды Au⁻;

- дестабилизация *5d*-орбитали при расширении определяет наличие окислительного состояния Au (III) или даже более высоких состояний;

- проявлением релятивистского эффекта является цвет золота. Абсорбция на золоте начинается при 2,4 эВ, что объясняется переходом от заполненной *5d*-зоны к уровню Ферми (по существу, к *6s*-зоне).

Таблица 3.1

Некоторые свойства золота

Свойство*	Значения		
	экспериментальные	расчетные (<i>R</i>)	расчетные (<i>NR</i>)
<i>E_A</i> , эВ	2,309	2,295	1,283
<i>IPI</i> , эВ	9,225	9,197	7,057
<i>E_{ког}</i> , эВ	3,81	3,96	3,06
<i>a</i> ₀ , 10 ⁻¹² м	408	407	429

* *E_A* – сродство к электрону; *IPI* – первый потенциал ионизации; *E_{ког}* – энергия когезии; *a*₀ – параметр решетки; *R* – релятивистский и *NR* – нерелятивистский расчеты [19].

Это приводит к отражению красного и желтого и сильной абсорбции голубого и фиолетового цветов;

- на макроуровне проявляются аномалии физических свойств золота по сравнению с «соседями» – медью и серебром, включая значения потенциала ионизации, удельного сопротивления, теплоемкости, теплот плавления, сублимации и кипения (рис. 3.4);

- проявлением релятивистского воздействия является длина ковалентных связей, которая во многих золотосодержащих молекулах короче, чем в аналогичных молекулах серебра. Это особенно проявляется в бинарных молекулах Au⁻X⁺, таких как AuCs, AuNa, AuLi и AuS, в то время как релятивистское влияние на длину связи в молекулах Au⁺X⁻ (таких, как AuF) значительно меньше. Это различие определяется тем, что дестабилизация *5d*-орбитали увеличивает радиус иона Au⁺, а сжатие *6s*-орбитали значительно уменьшает радиус иона Au⁻ [20]. Ковалентный радиус золота меньше, чем у серебра, на 0,009 нм [21], однако состояние Au (III) более устойчиво, чем Au (I), – у серебра наоборот;

- релятивистские эффекты определяют усиление взаимодействий на основе вандерваальсовых сил и увеличение энергии физической адсорбции на поверхности золота [22];

- заполненная *5d*¹⁰-оболочка не является инертной и может взаимодействовать с другими атомами золота в составе молекул или кластеров. Возможна также связь между двумя центрами в виде Au (I) и заполненной *5d*-оболочкой, что трудно объяснить в рамках классической теории химической связи. Указанные центры стремятся сблизиться на максимально короткую дистанцию (0,27–0,33 нм), таким образом, это расстояние может быть даже короче, чем в компактном металле (0,288 нм). Этот эффект назван ауофильным притяжением или ауофильностью¹ [23, 24].

¹ Эффект, наиболее сильно проявляющийся для золота (по сравнению с соседями по подгруппе и всеми другими элементами с *Z* < 100), обусловлен притяжением соседних атомов или ионов вследствие дисперсионного взаимодействия и частично – за счет передачи заряда [18].

0,128	745		
	Cu		
1356	337		
	Ag		
0,1445	731		
1234	285		
0,1385	866	0,1442	890
	Pt		Au
2042	469	1337	343
			Hg
		234	59

Рис. 3.4. Некоторые свойства металлов (*M*) подгруппы меди, платины и ртути:

a – металлический радиус; *b* – первый потенциал ионизации, кДж/моль; *c* – температура плавления, К; *d* – энтальпия сублимации, кДж/моль

Релятивистские эффекты значительно изменяют свойства соединений типа $Au - L$ (L – лиганд), где связи дестабилизируются электроотрицательными лигандами и стабилизируются электроположительными. Вычисленные силовые константы для этих соединений в значительной степени увеличены за счет релятивистских эффектов (во многих случаях более чем на 50 % [24, 25]), а силовые константы, характеризующие деформацию связей (k_s), вследствие релятивистичности у золота наиболее высоки: $k_s(Au - L) > k_s(Cu - L) > k_s(Ag - L)$.

Показано, что релятивистские эффекты сильно воздействуют на редокс-поведение пары $Au(I)/Au(III)$ в случае галоидных комплексов $[AuL_4]^-$ [26] и усиливают тенденцию к образованию линейных комплексов $Au(I)$ с координационным числом 2 [20].

Определено, что $[AuSCN]$ и $[Au(SCN)_2]^-$ имеют искривленную пространственную структуру $Au - S - C$; релятивистские эффекты значительно увеличивают стабильность этого построения по сравнению с линейной конфигурацией (>120 кДж/моль на связь $Au - S$ [20]). Ряд комплексов $Au(I)$ характеризуются увеличением заряда атома вследствие релятивистски растущей электроотрицательности ($\sim 0,4$ для атома золота [20]).

По отношению к кластерам золота релятивистские эффекты реализуются за счет сильной гибридизации $5d$ - и $6s$ -орбиталей и определяют, в частности, уменьшение расстояния $Au - Au$ по сравнению с массивным состоянием и высокую химическую активность малых кластеров [2].

Ауروفильные связи позволяют золоту образовывать кластерные соединения, стабилизированные лигандами, например фосфинами PR_3 (R – углеводородный радикал); в этих соединениях золото проявляет окислительное состояние от +1 до 0 [27].

Золото (в основном в виде $Au(PPh_3)$, где Ph – фенильная группа) способно образовывать гипервалентные соединения типа $[C\{Au(PPh_3)\}_6]^{2+}$ и $[N\{Au(PPh_3)\}_5]^{2+}$. В этих соединениях межатомное расстояние $Au - Au$ составляет $\sim 0,3$ нм, что больше длины связи в металлическом состоянии. Взятые по отдельности, эти связи слабы, однако их коллективное влияние может увеличивать стабильность данной молекулы. Так, например, в октаэдральном комплексе $Au(I)$ имеется двенадцать связей такого типа.

Во многих соединениях $Au(I)$ стереорасположение лигандов относительно атома металла линейно, однако имеются дополнительные связи с другими атомами золота; эти связи значительно длиннее, чем между атомами в металле, но короче, чем сумма вандерваальсовых радиусов (0,36 нм). Эти связи подобны водородным (или связям сера – сера, галоген – галоген) при межмолекулярных взаимодействиях.

Таким образом, золото имеет замечательную способность образовывать связи металл – металл¹ с широким набором прочности. Если такая связь имеет длину, приближающуюся к длине связи в димере Au₂ в газовой фазе (0,247 нм), ее прочность составляет ~200 кДж/моль, однако в кластерных соединениях, где длина связи металл – металл примерно равна длине связи в компактном золоте, связи характеризуются значениями прочности, равными 60–100 кДж/моль. В тех же соединениях, где длина связи составляет 0,30–0,32 нм, каждое из взаимодействий соответствует вкладу, равному 10–30 кДж/моль. Такие взаимодействия становятся несущественными, когда длина связи металл – металл превысит 0,35–0,36 нм.

Проявлен значительный интерес к возможности использования взаимодействий, подобных водородным связям, для «проектирования» структуры молекулярных кристаллов, на основе которых могут быть получены материалы с новыми свойствами.

Успехи в теоретической химии золота обусловили развитие новых направлений, имеющих прикладное значение. Среди достижений можно отметить:

- получение материалов, обладающих фотопроводимостью [28];
- получение ауридов типа Rb₃AuO с металлической проводимостью и CuAu₂O₄ с полупроводниковыми свойствами [27];
- разработку композиций с магнетоэлектронными свойствами (такими являются, например, слои железа на слоях золота [27]);
- синтез жидких кристаллов (металломезогенов), где золото играет главную роль в образовании доменов [27];
- получение катализаторов, где кластеры золота в виде покрытий на оксидных подложках участвуют в различных гомогенных и гетерогенных реакциях [22, 29, 30];
- использование золота в электронике в виде одноэлектронных устройств, нанопроволоки и др. [31].

Направленный синтез комплексов с *s*-донорными лигандами является одним из главных направлений прикладной химии золота, так как на их основе могут быть разработаны эффективные средства для лечения СПИДа, опухолей, артритов и др. [32, 33]. В некоторых случаях аурофильное взаимодействие вызывает проявление таких потенциально интересных для практического использования свойств, как сольволюминесценция некоторых трехъядерных комплексов [34, 35] и люминесценция алкинильных комплексов [36, 37]; последние характеризуются нелинейными оптическими свойствами.

¹ Золото также способно образовывать кластерные соединения с рядом других металлов.

Библиографический список

1. *Сергеев Г. Б.* Нанохимия. — М. : Изд-во МГУ, 2003. — 287 с.
2. *Меретуков М. А.* // Цветные металлы. 2005. № 9. С. 19–29.
3. *Ostwald W.* // Colloid-Zeitschrift. 1907. В. 1. S. 291.
4. *Меретуков М. А.* Золото: химия, минералогия, металлургия. — М. : Руда и Металлы, 2008. — 528 с.
5. *Ролдугин В. И.* // Успехи химии. 2000. Т. 69, № 10. С. 899–922.
6. *Бучаченко А. Л.* // Там же. 2003. Т. 72, № 5. С. 419–437.
7. *Bond G.* // Gold Bull. 2001. Vol. 34, N 4. P. 117–119.
8. *Thompson D.* // Ibid. 1998. Vol. 31, N 4. P. 111–118.
9. *Bartlett N.* // Ibid. 1998. Vol. 31, N 1. P. 22–25.
10. *Gimeno M., Laguna A.* // Ibid. 2003. Vol. 36, N 3. P. 83–92.
11. *Pyykko P.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2004. Vol. 43, P. 4412–4456.
12. *Gorin D., Toste F.* // Nature. 2007. Vol. 446. March 22. P. 395–403.
13. *Bagus P., Lee Y., Pitzer K.* // Chem. Phys. Lett. 1975. Vol. 33. P. 408–411.
14. *Norrby L.* // J. Chem. Educ. 1991. Vol. 68. P. 110–113.
15. *Perdew J., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 77. P. 3865–3868.
16. *Soler J., Artacho E., Gale J. et al.* // J. Phys. Cond. Matter. 2002. Vol. 14. P. 2745–2779.
17. *Pyykko P., Desclaux J.* // Acc. Chem. Res. 1979. Vol. 12. P. 276–281.
18. *Desclaux J.* // At. Data. Nucl. Data Tables. 1973. Vol. 12, N 4. P. 311–406.
19. *Pyykko P.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2002. Vol. 41, N 19. P. 3573–3578.
20. *Schwerdtfeger P., Dolg M., Schwarz W. et al.* // J. Chem. Phys. 1989. Vol. 91. P. 1762–1774.
21. *Bayler A., Schier A., Bowmaker G., Schmibaur H.* // J. Amer. Chem. Soc. 1996. Vol. 118. P. 7006–7007.
22. *Thompson D.* // Gold Bull. 1996. Vol. 29, N 3. P. 105–110.
23. *Scherbaum F., Grohmann A., Huber B. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 1988. Vol. 27. P. 1544–1546.
24. *Pyykko P.* // Chem. Rev. 1988. Vol. 88. P. 563–594.
25. *Pyykko P.* // Adv. Quantum Chem. 1978. Vol. 11. P. 353–364.
26. *Schwerdtfeger P.* // J. Amer. Chem. Soc. 1989. Vol. 111. P. 7261–7262.
27. *Thompson D.* // Gold Bull. 1996. Vol. 29, N 1. P. 31–33.
28. *Balch A., Fung E., Olmstead M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1990. Vol. 112. P. 5181–5186.
29. *Murahashi S., Naota T., Taki H. et al.* // Ibid. 1995. Vol. 117. P. 12436–12451.
30. *Mizuhu Y., Kasuga N., Komiya S.* // Chem. Lett. 1991. Vol. 20. P. 2127–2129.
31. *Francis G., Palmer R.* // Gold Bull. 1996. Vol. 29, N 2. P. 47–51.
32. *Vicente J., Chicote M., Abrisqueta M. et al.* // Ibid. 1998. Vol. 31, N 3. P. 83–87.
33. *Vicente J., Chicote M., Abrisqueta M. et al.* // Ibid. 1998. Vol. 31, N 4. P. 126–130.
34. *Fung E., Olmstead M., Vickery J., Balch C.* // Coord. Chem. Rev. 1998. Vol. 171. P. 151–159.
35. *Gade L.* // Angew. Chem. Int. Ed. 1997. Vol. 36. P. 1171–1173.
36. *Irwin M., Vittal J., Puddephatt R.* // Organometallics. 1997. Vol. 16. P. 3541–3545.
37. *Xiao H., Cheung K., Che C.* // Chem. Soc. Dalton Trans. 1996. N 18. P. 3699–3703.

Глава 4. Электрохимия золота

4.1. Общие положения

Эксперименты, положившие начало электрохимии золота, были проведены итальянским химиком Бругнателли в 1805 г. С помощью химического источника электрического тока («столба» Вольта) ему удалось нанести тонкий слой золота, выделенного из раствора хлоридного электролита, на поверхность металлического серебра.

В 1840 г. несколько исследователей практически одновременно разработали гальванический метод золочения. В частности, де ла Рив (Швейцария) использовал электролизер с диафрагмой, где анодом была цинковая пластинка, а на катоде осаждалось золото. В качестве католита использовался тетрахлоороаурат (III) водорода, анолитом служили слабокислые водные растворы.

В том же 1840 г. братья Элкингтон (Англия), работавшие в содружестве с Райтом, открывшим комплексные цианидные соединения золота, получили патент на способ золочения металлов с использованием цианидных растворов (Brit. Pat. 8447).

Еще один исследователь, де Рюольс (Франция), расширил спектры как испытанных цианидных электролитов, так и материалов «подложки», получив золотые покрытия на серебре, меди (и ее сплавах), нейзильбере, железе, стали и олове¹.

Эти практические достижения послужили основой для фундаментальных теоретических исследований в области электрохимии, начало которым положил Фарадей. Широко используемые в электрохимии золота, эти достижения реализовались в создании теории электролитов, двойного электрического слоя, электродных потенциалов и др.

В 1938 г. Вагнер и Трауд разработали теорию смешанных потенциалов, т. е. таких потенциалов, при которых анодный и катодный токи в электронпроводящей фазе равны и обратны по знаку заряда [1]. В 1943 г. Бунстра выявил аналогию между растворением золота в цианидном растворе и коррозией металла, таким образом, был установ-

¹ Дальнейший импульс эти исследования получили через сто лет (в конце 1940-х гг.), когда определилась необходимость золочения компонентов электронных схем.

лен электрохимический характер процесса с отдельным протеканием анодной и катодной реакций [2].

В 1954 г. Кудрик и Келлог опубликовали работу, подтверждающую электрохимическую сущность процесса цианирования золота и объяснившую резкое изменение режимов растворения на основе теории смешанных потенциалов [3].

В 1960-х гг. был проведен ряд исследований, определивших условия анодного окисления золота [4–9], что позже позволило оценить его электрохимическое поведение в различных электролитах: цианидных [10, 11], тиосульфатных [12–16], хлоридных [17, 18], тиоцианатных [19], бромидных [19], йодидных [19, 20], тиомочевинных [21–23] и др.

Начиная с 1970-х гг. исследования сопровождались использованием таких аналитических техник, как циклическая вольтамперометрия, эллипсометрия и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Это позволило установить, в частности, что процессы окисления и восстановления на золотом электроде в различных электролитах имеют многоступенчатый характер [24, 25].

В настоящее время наряду со «стандартной» электрохимией получила развитие электрохимия нанозолота, объектами которой являются наноструктурированные материалы, используемые в различных отраслях науки и техники [26, 27].

Электрохимические методы, кроме того, используют для получения данных о распределении зарядов в малых кластерах, оценки проницаемости монослоев на поверхности наночастиц (при использовании ионного зонда), установления механизма реакций, сопровождающихся передачей заряда, и устойчивости кластеров [28].

Эти исследования обеспечены такими аналитическими методами, как времяпролетная масс-спектрометрия (TOF-LIMS), сканирующая просвечивающая электронная спектроскопия (HAADF-STEM) и сканирующая электрохимическая микроскопия (SECM).

4.2. Концепция активных поверхностных центров

Редокс-поведение золота является основой многих гетерогенных реакций с его участием, в том числе при «естественном» катодном восстановлении из гидротермальных растворов и при анодном окислении в «искусственных» электролитах — цианидных, хлоридных и др.

Эти реакции на твердой поверхности, включая гетерогенный катализ, электрокатализ и коррозию, в основном реализуются на активных центрах [29]. Основной проблемой при изучении и оценке таких взаимодействий является отсутствие ясного понимания природы и способа дей-

ствия активных центров [30]. При электрокатализе возникает дополнительная проблема, заключающаяся в том, что различные виды этого процесса определяют несколько возможных механизмов взаимодействия:

– электрокатализ включает активированную хемосорбцию¹ [31], например:



Предполагается, что в этом случае поверхностные атомы металла не участвуют в редокс-процессе;

– электрокатализ протекает в соответствии с моделью циклического редокс-процесса [32]:



где P – продукт окисления растворенного вещества R (восстановителя) и растворенного иона-медиатора (посредника) $M_{aq}^{(z+n)+}$, регенерируется на анодной поверхности.

Аналогичная схема действует при восстановлении растворенного окислителя O , в этом случае ионом-медиатором является восстановленная форма металла M_{aq}^{z+} в редокс-паре;

– электрокатализ с участием поверхностно-закрепленных медиаторов аналогично второму варианту, с той разницей, что редокс-пара остается связанной с поверхностью электрода [33].

Считается, что во многих случаях к электродным процессам с участием золота применимы второй и третий варианты.

Способность металлов запасать или удерживать значительные количества энергии, находясь в неравновесном (метастабильном) состоянии, хорошо известна в металлургии, однако это состояние, связанное с дефектами поверхности, в основном игнорировалось в электрохимии благородных металлов [24]. Для этого есть некоторые основания.

Во-первых, метастабильное состояние поверхности электрода характеризуется отсутствием порядка, поэтому его трудно воспроизвести. В этом состоянии энергия «заморожена», а твердое вещество может быть аморфным, частично кристаллическим или содержать повышенное количество дефектов различного вида. Одной из трудностей при оценке таких систем является также то, что неравновесное состояние является переменным фактором – это определяет сложность установления или

¹ Активированное состояние обозначено звездочкой.

получения фиксированных форм состояния. Степень «неравновесности» или характер распределения избыточной энергии могут быть неоднородны в пределах данного объекта, например, эти характеристики могут быть выше в наружных слоях кристаллической решетки.

Во-вторых, поверхностную энергию твердого тела трудно оценить количественно [34].

И в-третьих, аналитическая техника для изучения малых подвижных «островков» (в основном на дезорганизованных поверхностях) имела небольшие возможности [35].

Проявляющаяся в ряде случаев высокая электрокаталитическая активность золота как раз объясняется наличием неравновесных состояний у активных поверхностных центров.

Атомам, находящимся около дефектных центров (вакансий или сростков зерен), не хватает части стабилизирующей энергии кристаллической решетки, поэтому они находятся в активированном состоянии: $\mu_M > \mu_M^0$, где μ_M^0 характеризует объемное состояние атома металла. Кроме того, если размер зерен в образце соответствует наномасштабу, начинают действовать квантовые эффекты. Когда число атомов металла N , приходящихся на частицу, становится очень малым, наблюдается резкое изменение таких характеристик, как стандартный восстановительный потенциал E^0 и энергия кристаллической решетки [36].

Необходимыми участниками большинства каталитических и электрокаталитических реакций, протекающих на поверхности металла, являются атомы, характеризующиеся аномально низким значением координационного числа, высокой энергией и электроположительностью. Такие атомы в результате тепловых колебаний около поверхностных дефектов могут выполнять роль посредников-медиаторов в редокс-процессах. Упрощенная модель поверхности металла приведена на рис. 4.1 [24]. Здесь атомы изображены в виде кубов, число граней которых (шесть) соответствует числу координационных центров; предполагается, что избыточная энергия атома прямо пропорциональна числу свободных граней. Изменения энергии атома в зависимости от вида активного центра можно представить в виде ряда: «террасно-адсорбированный» атом (TA) > атом, адсорбированный на ступеньке (SA) > атом в углу ступеньки (SC) > атом, входящий в ступеньку (S) > атом, входящий в террасу (T) > объемный атом (не показан). Наиболее термодинамически активны (или электроположительны) те поверхностные атомы, которые адсорбированы на террасе (TA). Это разновидность таких атомов, которые могут окисляться при очень низких потенциалах, кроме

того, они могут перемещаться по направлению к «ступеньке», где их координационное число относительно кристаллической решетки увеличивается, а энергия уменьшается. Определено, что такую «подвижную поверхность» и даже структурно-связанные атомы трудно запечатлеть даже с помощью туннельного микроскопа, так как объекты наблюдения «уходят» из поля действия микрозонда [37].

Наличие на поверхности металла центров различной природы и флуктуации значений энергии атомов металла являются факторами, определяющими различные значения редокс-потенциала внутри области двойного слоя (на границе раздела твердое тело – жидкость). Вид вещества, образующегося при окислении атомов активных поверхностных центров, также может изменяться за счет, например, внедрения различных количеств анионов из раствора в координационную сферу оксидного продукта [38].

«Расшифровка» особенностей электрохимии поверхности золота интересна тем, что этот металл, являясь очень плохим адсорбентом (например, для водорода), обладает выдающимися показателями для целого ряда электрокаталитических процессов. Высокая активность проявляется также и при гетерогенном катализе, где золото используется в виде наночастиц, нанесенных на оксидную подложку. Такое двойственное поведение золота объяснено тем, что возможность хемосорбции определяется наличием или отсутствием поверхностных высокоактивных атомов [39].

Концепция поверхностного активного центра была предложена Тэйлором в 1925 г. [40]. Он предположил, что только малое количество поверхностных атомов участвует в реакциях, катализируемых поверхностью. Так как термообработка данного образца металла приводит к утрате каталитической активности, Тэйлор заключил, что активные центры находятся в виде вещества, характеризующегося малой кристаллическостью, т. е. метастабильного. Каталитическая поверхность может быть представлена как слой EMS-атомов¹ (полностью входящих в поверхность решетки), в незначительной степени покрытых

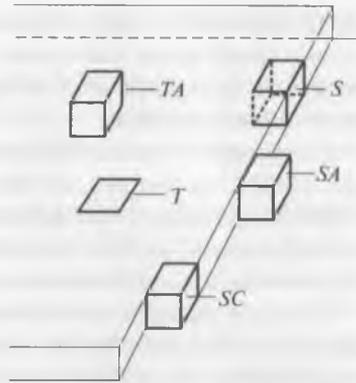


Рис. 4.1. Изменение координационного числа (i , соответственно, энергии) для атомов различного вида на слабо дезорганизованной поверхности металла

¹ EMS – equilibrated metal surfaces.

MMS-атомами¹ («выступающими» над поверхностью). Свойства этих атомов совершенно различны. Кроме того, сами MMS-атомы образуют активные центры разного типа, что сказывается на особенностях каталитических реакций.

Активный металлический катализатор может быть представлен как коллектив микрокластеров из атомов металла, которые находятся в MMS-состоянии и действуют как активные центры, опирающиеся на «террасные» атомы, находящиеся в EMS-состоянии и являющиеся подложкой для активных центров [41].

Атомы в микрокластере находятся в высокоэнергетическом состоянии, так как, во-первых, у них ослаблена связь с кристаллической решеткой и, во-вторых, их электроны проводимости испытывают квантовое ограничение [42]. Электрохимические свойства металлических микрокластеров в водной среде определяются тем, что атомы в этом состоянии имеют высокую реакционную способность (проявляющуюся, например, в тенденции к агрегированию) и необычно электроположительны. Так, в случае наносеребра в водном растворе редокс-потенциал изменяется от +0,8 В для $N \rightarrow \infty$ до -1,9 В для $N = 1$ (относительно н. в. э.), т. е. изолированный атом металла значительно электроположительнее объемного [36].

Этот сдвиг потенциала (отражающий увеличение энергии атома) наиболее значителен для малых кластеров. Высокоэнергетические поверхностные кластеры в виде индивидуальных атомов металла крайне нестабильны, однако могут присутствовать на поверхности в виде промежуточных соединений, образующихся, например, во время перемещения поверхностного атома между дефектными центрами.

Необычным свойством золота является наличие оксидных соединений в области двойного слоя («предмонослойное» окисление) еще до начала образования на поверхности электрода α -монослоя.

В 1980 г. было показано [43], что некоторые виды оксосоединений могут образовываться в щелочной среде в двойном слое у поверхности золота, при этом покрывается 10–20 % поверхности. Позже было определено [44], что такое же поведение характерно для золота и в кислой среде при значениях потенциала 0,85–1,35 В.

Было также показано, что продуктом такого «предварительного» окисления являются гидроксосоединения, по-разному проявляющие себя в последующих реакциях при образовании α -монослоя [45]. Устойчивость продукта «предварительного» окисления подчеркива-

¹ MMS – metastable metal surfaces.

лась тем, что для его удаления требовалась длительная обработка поверхности газообразным водородом [46].

Теории, характеризующие поведение двойного слоя, как правило, основаны на данных, полученных с помощью жидких металлических электродов (обычно ртути), и игнорируют MMS-состояние, которое характерно только для твердых электродов.

Наблюдавшиеся ранее фарадеевские отклики внутри области двойного слоя объясняли наличием примесей [29]. Эта точка зрения изменилась после использования рамановской спектроскопии для изучения поверхности электродов из золота, серебра и меди [45, 47–49]. Было показано, что на поверхности раздела металл – раствор образуются гидроксо соединения при потенциалах, полностью соответствующих области двойного слоя¹. В случае золота вещество, образующееся при предмонослойном окислении, отличается от обычной оксидной пленки в виде монослоя [47].

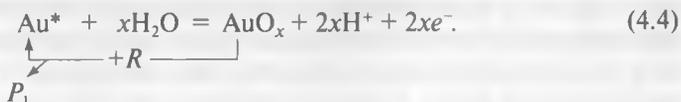
Ранняя (предмонослойная) стадия окисления поверхности благородных металлов обычно приписывается образованию гидроксильного радикала в результате адсорбции:



Такое допущение вместе с тем может быть неверным в случае золота, так как гидроксильный радикал является соединением с очень высокой энергией; значение E^0 для пары $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}$ равно 2,0 В (относительно н. в. э.). Поэтому более подходящим для описания начального продукта окисления является соединение типа $\text{Au}^{\delta+} \cdots \text{OH}^{\delta-}$, образующееся за счет ковалентного связывания полярных веществ [50, 51].

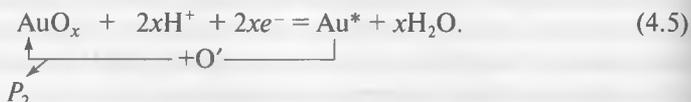
Активирование поверхности золота может происходить за счет меньшей энергии кристаллической решетки относительно поверхностных атомов, которые становятся сильно электроположительными.

В условиях циклической вольтамперометрии с золотым электродом и восстановителем в растворе, медленно реагирующим с поверхностью, окисление активных атомов определяет окислитель-медиатор AuO_x , который преобразует восстановитель R в окончательную форму продукта P_1 [38]:



¹ В щелочных растворах.

Аналогичная схема характеризует восстановление окислителя O' до продукта P_2 :



Окисление в соответствии с уравнением (4.4) может происходить при потенциале более положительном, чем для перехода Au^*/AuO_x (оксидный медиатор не может образоваться электрохимически при более низких значениях). Восстановление O' по реакции (4.5) может происходить при потенциалах ниже потенциала указанного перехода. При восстановлении O' окисляет активные атомы золота, самопроизвольно восстанавливаясь до P_2 , а образовавшийся в зоне активного центра оксид AuO_x быстро восстанавливается до Au^* , таким образом редокс-цикл повторяется.

Другой вариант окисления Au^* -атомов соответствует реакции [41]



4.3. Обычное электрохимическое поведение золота

В соответствии с термодинамической оценкой золото (0) может быть окислено до золота (III) по реакции $\text{Au} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Au}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6e^-$ при $E = 1,457$ В, если продуктом реакции является гидратированный оксид ($\text{Au}(\text{OH})_3$ или $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), и при $E = 1,511$ В, если продукт – безводный оксид. Эти потенциалы E^0 (обратимые стандартные) вычислены с использованием значений стандартных химических потенциалов μ^0 , при этом принято, что водная фаза не содержит лиганды, способные образовывать с атомом золота (III) прочные соединения. Потенциалы отсчитывают, как правило, от значений обратимого водородного электрода в таком же растворе и при нормальном давлении водорода.

На рис. 4.2 изображена схема циклической вольтамперометрии, обычно используемой для получения электрохимических характеристик золотого электрода в растворах электролитов. На схеме не учтен ток за счет заряда двойного слоя – обычно он очень мал.

Циклическая вольтамперограмма, записанная для композиции золото – кислота, приведена на рис. 4.3. Наиболее существенным проявлением в положительной части диаграммы является увеличение анодного тока при потенциале меньшем, чем предсказано значениями E^0 , приведенными выше. Следует учитывать, что эти значения были получены для устойчивых объемных атомов металла, т. е. при $\mu^0(\text{Au}) = 0$. Поверхностные же атомы более активны, поэтому они могут окис-

ляться при меньших значениях потенциала.

Когда к раствору добавлен восстановитель (например, гидразин N_2H_4), окисление в положительной ветви цикла начинается при 0,4 В в щелочной среде и при 0,85 В – в кислой; анодный ток при этом быстро растет (рис. 4.4, а) до значения плато, однако так же быстро падает при образовании монослоя оксида. При обратном ходе анодный ток остается высоким после удаления монослоя, однако падает до нуля, когда значение потенциала сближается со значением, определяющим образование медиатора AuO_x .

В присутствии окислителя, дихроматного аниона (рис. 4.4, б), медиаторами являются активные атомы золота (Au^*), которые окисляются при значениях потенциала выше потенциала перехода Au^*/AuO_x , равного 0,8 В.

В большинстве случаев стадией, определяющей скорость реакций, происходящих на гетерогенных границах раздела и включающих взаимодействие растворенных соединений S с медиатором M_2 , является окисление первых с образованием продукта Z и конверсией M_2 в восстановленную форму M_1 .

Когда ток при этом достигает лимитирующего значения, т. е. когда все активные центры вовлечены в процесс, поведение электрода с кинетической точки зрения скорее подобно ферменту, и промежуточное взаимодействие на межфазной границе может быть представлено в виде:

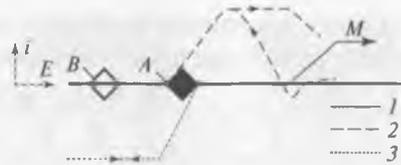
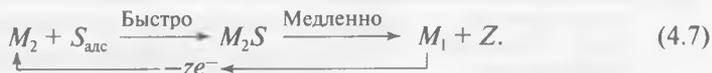


Рис. 4.2. Схема поведения золота в водной среде при циклической вольтамперометрии. Отклики при: 1 — образовании оксидного монослоя; 2 — электролитическом окислении восстановителя; 3 — восстановлении окислителя

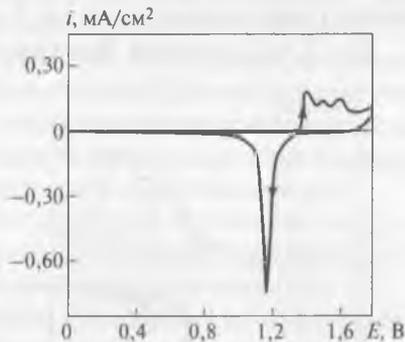


Рис. 4.3. Типичная вольтамперограмма, записанная для поликристаллического золотого диска в растворе H_2SO_4 (1 моль/дм³) при 25 °С. Скорость развертки потенциала 50 мВ/с (от 0 до 1,8 В)

С использованием схем (4.8) и (4.9) было показано [52, 53], что скорость реакции или плотность тока i можно выразить уравнением (4.10):



$$i = zFk \frac{[N]}{1 + \Phi} \frac{K[S]}{1 + K[S]}, \quad (4.10)$$

где $\Phi = (E - E_p)zF/RT$; E – приложенный потенциал; E_p – обратимый потенциал для системы с участием медиатора; k – константа скорости реакции между S и M_2 на межфазной границе; N – число активных центров на единицу поверхности электрода; K – константа в уравнении Ленгмюра.

При $E \gg E_p$ значение Φ велико и $1 + e^{-\Phi} \sim 1$; для таких условий уравнение (4.10) можно привести к виду:

$$i = i_{\text{lim}} = zFk[N]K[S]/(1 + K[S]). \quad (4.11)$$

Таким образом, в этом случае плотность тока не зависит от потенциала и соответствует лимитирующему значению i_{lim} .

При низкой концентрации S значение $1 + K[S] \sim 1$, тогда:

$$i_{\text{lim}} = zFk[N]K[S]. \quad (4.12)$$

При высокой концентрации S значение $1 + K[S] \sim K[S]$, тогда:

$$i_{\text{lim}} = zFk[N]. \quad (4.13)$$

Обычным явлением при образовании или разрушении монослоя оксидной пленки на золоте является гистерезис – разница в значениях потенциала при наращивании монослоя (положительный сдвиг) и при его уменьшении (отрицательный сдвиг) (см. рис. 4.3 и 4.4) [50, 54]. Происхождение гистерезиса в данном случае определяется постепенным изменением структуры оксидной пленки.

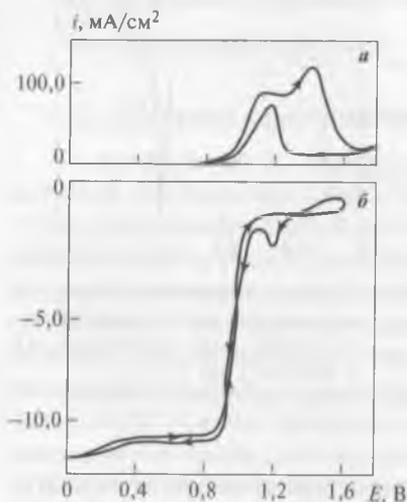


Рис. 4.4. Циклические вольтамперограммы, полученные при 25 °С и скорости развертки потенциала 50 мВ/с (от 0 до 1,8 В):

a – для полированного золотого электрода в растворе H_2SO_4 (1 моль/дм³) + $[N_2H_5]^{2+}$ (0,1 моль/дм³) + N_2 ; *b* – для вращающегося дискового электрода (2000 мин⁻¹) в растворе H_2SO_4 (1 моль/дм³) + $K_2Cr_2O_7$ (0,002 моль/дм³)

При ее росте появляются диполи ($\text{Au}^{\delta+} \cdots \text{OH}^{\delta-}$), которые при достижении определенной степени заполнения поверхности начинают отталкиваться друг от друга. Это взаимодействие увеличивает энергию, которую надо затратить, чтобы получить дополнительные диполи;

таким образом, с увеличением степени покрытия поверхности растет ее потенциал. Это объясняет, почему при образовании оксидного монослоя откликлом является расширенное плато (прежде чем проявляется острый пик).

Постэлектрохимический процесс в этом случае протекает так, как изображено на рис. 4.5. За счет ротации части поверхностных диполей облегчаются взаимодействия в поверхностном слое. Некоторые поверхностные атомы металла (изображены темными кружками) меняются местами с адсорбированными кислородными соединениями (светлые кружки). Если эти соединения заряжены, то обменная реакция приводит к значительному уменьшению энергии электростатического отталкивания.

В отрицательной области покрытие диполями постепенно уменьшается, поэтому перестает действовать электростатический барьер отталкивания и проявляется относительно острый катодный пик.

Имеется еще один фактор, влияющий на проявление эффекта гистерезиса, — изменение активности поверхностных атомов во время протекания реакции. В связи с этим могут быть выделены три типа (или состояния активности) атомов золота [51]:

— объемные атомы (Au^0), целиком входящие в кристаллическую решетку;

— поверхностные атомы (Au^*), которые более активны, чем объемные;

— «смещенные» поверхностные атомы (Au^{**}), которые находятся в состоянии еще большей активности, так как при разрушении поверхностного оксида имеют необычно низкое координационное число. Допускается, что атомы третьего типа способны к самопроизвольному быстрому переходу в состояние Au^* . В соответствии с этим гистерезис может быть охарактеризован схемой

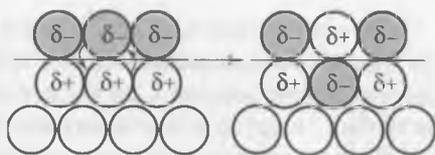
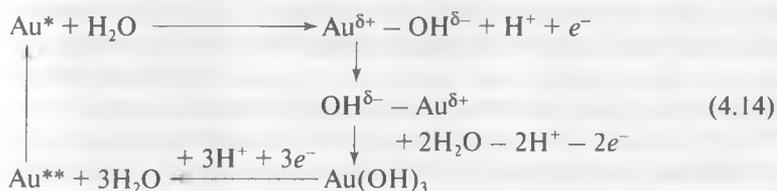


Рис. 4.5. Схема постэлектрохимической реакции, сопровождающей образование монослоя оксида

На этой схеме две постэлектрохимические стадии обозначены вертикальными стрелками. Схема также отражает дополнительные процессы, протекающие в положительной области, — конверсию поверхностных диполей в обычные оксидные соединения: $\text{Au}(\text{OH})_3$ и Au_2O_3 .

Пример циклической вольтамперометрии, записанной для золотого электрода в щелочной среде, приведен на рис. 4.6 [50]. Начальный потенциал при «включении» механизма роста оксидного монослоя в этом случае равен 1,25 В, что значительно меньше значения потенциала в кислой среде. Отличительной характеристикой поведения золота в щелочной среде является большой анодный пик на положительной ветви кривой при 1,6–2,0 В (этот пик не имеет отклика на катодной ветви). Причина появления данного пика объясняется выделением газообразного кислорода. Это выделение катализируется свежесформованным гидратированным оксидом золота на границе раздела оксидный монослой — водный раствор [50]. В обычных условиях, однако, интенсивное выделение кислорода на золотом электроде во всей области pH наблюдается лишь при значениях потенциала, превышающих 2,0 В.

4.4. Аномальное поведение золота

Применительно к электрокатализу с участием золота реакции на межфазной границе могут быть более сложными, чем это характеризуется уравнениями (4.4–4.6), по ряду причин.

1. Наличие двух видов поверхностных атомов (EMS и MMS) определяет образование двух поверхностных оксидов, резко отличающихся свойствами. Так как MMS-атомы «выступают» над поверхностью, образующиеся катионы могут координироваться молекулами воды, таким образом, продукт реагирования является водным β -оксидом, в отличие от монослойного α -оксида (гидроксида) β -оксид может быть многослойным [38], он проявляет дезорганизованную структуру, имеет малую плотность и высокую пористость, его восстановление до металла (Au^*) происходит только при низких значениях потенциалов.

2. Вследствие того, что золото имеет два окислительных состояния (I и III), возможно образование двух видов β -оксида: AuOH (как промежуточного соединения) и $\text{Au}(\text{OH})_3$ или $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Восстановление полислоев оксидной пленки на основе Au (III) часто приводит к появлению нескольких катодных пиков [55]; это может определяться локальными колебаниями плотности пленки, наличием примесей или изменением активности образующихся атомов металла.

3. Гидроксиды золота проявляют кислотно-основные свойства (или способность к гидролизу), что отражается на их редокс- и электрока-

талитических характеристиках [38, 56]. Допускается, что $\text{AuOH}_{\text{адс}}$, подобно NaOH , является сильным основанием, т. е. существует на межфазной границе в катионной форме $\text{Au}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}_{\text{адс}}$. Это соединение способно вступать в промежуточные реакции с участием растворенного реагента (в виде аниона), в результате электростатического притяжения образуется комплекс медиатора (Au^*) с реагентом.

Гидроксид Au (III) ведет себя как кислота, т. е. способен скорее присоединять, чем отдавать гидроксидные ионы (вследствие высокого заряда катиона Au^{3+}); в этом случае соединение, образующееся на межфазной границе, соответствует формуле $[\text{Au}_2(\text{OH})_9]_{\text{адс}}^{3-}$ [38]. Анионный характер этого гидроксида определяет отрицательный сдвиг редокс-потенциала при увеличении pH раствора и объясняет, почему во многих электрокаталитических процессах более низкий потенциал золота проявляется в щелочной среде.

Таким образом, при оценке электрохимического поведения золота необходимо учитывать следующие основные положения [51]:

- наличие дефектов поверхности определяет два значительно различающихся типа электрохимического поведения атомов золота – с высоким и низким координационными числами;
- электрохимическое поведение золота в большой степени определяется активным состоянием металла и образованием, названным «водным оксидом»;
- поверхностные атомы золота могут быть подвижными и иметь определенную химическую активность; часть атомов способна участвовать в электроокислительных реакциях при значениях потенциалов, значительно более отрицательных, чем это ассоциируется с началом образования однородного оксидного монослоя. Подробнее этот вопрос изложен в работе [57].

В соответствии с термодинамической оценкой [58], обратимый потенциал при конверсии объемных атомов золота ($\mu^0 = 0$) в водный оксид равен 1,457 В (н. в. э.). Подвижный атом золота имеет ма-

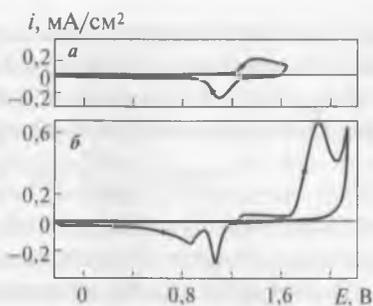


Рис. 4.6. Типичная циклическая вольтамперограмма для поликристаллического золотого электрода в растворе NaOH (1 моль/дм³) при 25 °С и скорости развертки потенциала, мВ/с:
а – 50 (от 0 до 1,6 В);
б – 10 (от –0,2 до 2,1 В)

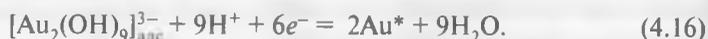
лое значение энергии связи с кристаллической решеткой и может быть приравнен в первом приближении к газообразному веществу: $\mu^0(\text{Au}_{\text{газ}}) = 326,4$ кДж/моль [59]. Переход этого вещества в состояние гидратированного оксида Au_2O_3 происходит при потенциале 0,33 В [55]:



Считается, что химический потенциал водного гидратированного оксида постоянно остается равным 131,7 кДж/моль [58].

Поверхность сильно активированного золотого электрода в щелочной среде подвержена первоначальному окислению при потенциале ниже 0 В (рис. 4.7), в то время как многослойные пленки водного оксида в той же области значений потенциалов при восстановлении проявляют наибольший пик (рис. 4.8). Такое поведение противоречит данным, характеризующим поведение «подвижных» атомов золота (уравнение (4.15)).

Это обусловлено тем, что водные оксиды Au (III) ведут себя как анионные соединения и их восстановлению соответствует реакция [55]



При допущении, что реакция квазиобратима, редокс-потенциал для этого превращения может снизиться [55]: на 1,5 В ($2,3RT/F$) на еди-

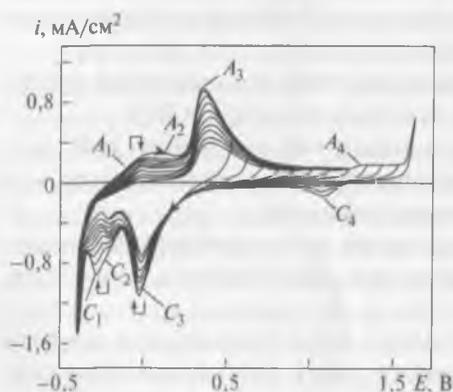


Рис. 4.7. Циклическая вольтамперограмма (50 мВ/с), полученная для СВЕ-электрода¹ в растворе NaOH (1,0 моль/дм³) при 25 °С

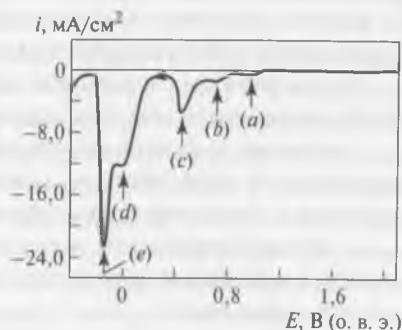


Рис. 4.8. Восстановительная ветвь вольтамперограммы для золотого электрода, покрытого многослойным водным оксидом в растворе NaOH (1 моль/дм³) при 25 °С и скорости анодного сканирования 10 мВ/с (от 2,1 до -0,4 В). Пленка выращена с помощью продолжительной поляризации (90 мин при 2,3 В)

¹ СВЕ – cooled bead electrode.

ницу увеличения рН раствора (по отношению к независимому от рН электроду сравнения, н. в. э.) или на $0,5 \text{ В}$ ($2,3RT/F$) на единицу рН относительно обратимого водородного электрода (о. в. э.). В масштабе о. в. э.-шкалы «шаг» уменьшения потенциала при 298 К составляет $0,38 \text{ В}$ ($\Delta\text{pH} = 13$); таким образом, превращение $\text{Au}^*/\text{Au}_2\text{O}_3$ гидр, которое проявляется при $0,33 \text{ В}$ в кислой среде, может составить примерно $-0,05 \text{ В}$ в щелочной среде (см. рис. 4.7). Этот тип поведения ($E - \text{pH}$) золотого электрода классифицирован как сверхнернстовский сдвиг; применительно к этому явлению предложена теория, объясняющая, почему тонкие слои водного оксида золота в щелочной среде восстанавливаются при значительно более низких потенциалах ($0,65 \text{ В}$), чем в кислой ($1,05 \text{ В}$) [60]¹.

В общем, MMS-электрохимия золота является совершенно новым направлением и находится в стадии становления [41]². Неясно, в частности, почему этот процесс характеризует так много различных состояний (например, пять состояний на рис. 4.8) и что определяет изменение значения потенциалов в области двойного слоя. Допускается, что наиболее низкий пик потенциала соответствует наиболее активному MMS-состоянию, а жесткая активация (СВЕ-метод, см. рис. 4.7) создает необычно высокую степень MMS-покрытия поверхности золота, определяющую ее высокоэнергетическое состояние.

4.5. Влияние гальванических эффектов на скорость цианидного растворения золота

В работе [62] изучено влияние некоторых покрытий природного и технологического происхождения на доступность поверхности золота для контакта с одним или обоими главными реагентами, определяющими скорость электрохимического растворения в цианидном растворе. Установлено, что наличие покрытия на основе природного углеродистого вещества снижает скорость окисления золота в цианидном растворе вследствие гальванического взаимодействия между углеродом и золотом (этот эффект проявляется для различных форм углерода — в составе РУВ³, активного угля или графита [63]). Как видно на рис. 4.9 [62], полученные различными исследователями результаты, характеризующие удельную скорость электрохимического растворения золота без покрытия, совпадают (кривые 1 [63] и 2 [64]).

¹ В случае толстых пленок зафиксированы более сложные взаимодействия.

² Существенным дополнением к MMS-электрохимии золота может стать наноэлектрохимия, позволяющая, в частности, изучать поведение отдельной наночастицы золота [61].

³ РУВ — рассеянное углистое вещество природного происхождения.

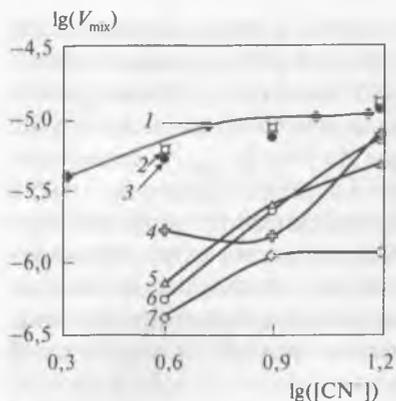


Рис. 4.9. Зависимость удельной скорости электрохимического растворения золота $V_{\text{мик}}$ от величины, численно равной концентрации цианида для покрытий различного типа [62]:

1 — без покрытия [63]; 2 — без покрытия, pH = 10,5, 11,5 [64]; 3 — глина, pH = 10,5; 4 — активный уголь, pH = 10,5; 5 — РУВ, pH = 10,5; 6, 7 — графит, pH = 10,5

По сравнению с другими покрытиями (см. рис. 4.9, кривые 4–7) отрицательное влияние глинистых минералов выражено в меньшей степени (см. рис. 4.9, кривая 3), повышение концентрации цианида оказывает положительное воздействие при наличии всех покрытий. Плато на кривой 7 (см. рис. 4.9), характеризующее растворение золота при высокой концентрации цианида, низкой — кислорода (0,21 моль/м³) и pH = 11,5, расположено ниже кривой 1, характеризующей скорость взаимодействия золота с раствором, насыщенным воздухом.

При контакте с золотом полупроводниковых минералов (таких, как сульфиды), имеющих разные значения равновесных потенциалов, в цианидном растворе проявляются гальванические эффекты. Эти эффекты моделируют с помощью редокс-реакций в гальванических ячейках, где

минерал с более высоким равновесным потенциалом действует как катод, в то время как золото (или другой минерал) анодно растворяется.

Гальваническое взаимодействие между золотом и сульфидным минералом может влиять на скорость цианирования золота несколькими способами [65–67].

Если золото находится в виде сростка с более химически активным минералом, он будет растворяться в первую очередь; это вызовет рост восстановительного потенциала, что уменьшит или прекратит растворение золота (которое будет катодно «защищено»).

Положительный эффект (рост скорости анодного растворения золота) проявляется в случае, когда потенциал открытого контура для золота меньше, чем для сульфидного минерала [68]. На рис. 4.10 приведены данные, характеризующие скорость растворения золотого электрода, соединенного с электродами из сульфидных минералов, в цианидном растворе, насыщенном воздухом или кислородом [69]. Так как в ходе экспериментов электроды, представленные золотом и минералами, нахо-

дидлись в одной емкости, скорость растворения определялась комбинированным воздействием гальванических взаимодействий и ионов, образующихся при растворении минералов. Как видно на рис. 4.10, а, халькозин, у которого значение потенциала открытого контура ниже, чем у золота, становится анодом, поэтому растворения золота нет. В случае электрода, выполненного из халькопирита, скорость растворения золота снижалась, однако при использовании пирита, пирротина и галенита — увеличивалась. Показано, что в этом случае интенсификация процесса растворения золота определяется близкими значениями анодного и катодного потенциалов, а общий ток растворения является суммой гальванического и коррозионного токов.

В случае коррозии золотого электрода, не соединенного с минералом, плотность тока коррозии золота составила 107 мкА/см^2 , однако при «подключении» к галениту она увеличилась до 240 мкА/см^2 . Этот эффект объясняется осаждением атомов свинца на поверхности золота (в условиях перенапряжения), что обуславливает увеличение скорости восстановления кислорода.

Этот же эффект, но слабо выраженный, характеризует также пару золото — пирит, а в случае пирротина увеличение скорости растворения золота объяснено положительным влиянием выделяющихся в раствор ионов железа [69].

Когда в цианидном растворе присутствуют гальванические пары, составленные двумя сульфидными минералами, в результате селективно-

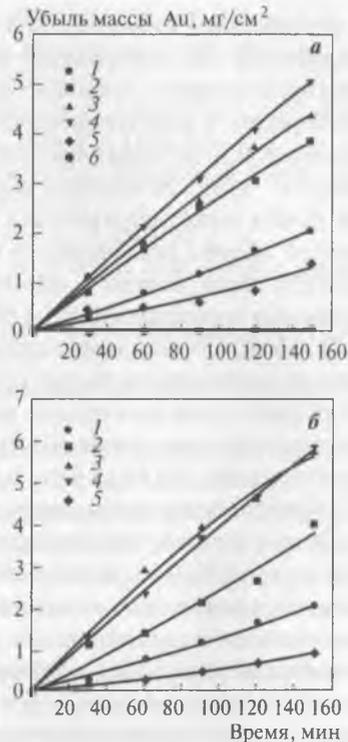


Рис. 4.10. Влияние сульфидных минералов на скорость электрохимического растворения золота в растворах, насыщенных воздухом (а) и кислородом (б) [68]:

1 — Au; 2 — Au — FeS₂; 3 — Au — FeS;
4 — Au — PbS; 5 — Au — CuFeS₂;
6 — Au — Cu₂S.

Условия экспериментов: скорость анодного сканирования $0,2 \text{ мВ/с}$, $[\text{CN}^-] = 0,01 \text{ моль/дм}^3$, $\text{pH} = 10,5$, температура 25°C

го растворения минерала, являющегося анодом, образуются ионы, замедляющие или ускоряющие растворение золота. В случае, например, пары арсенопирит – пирит второй минерал гальванически «защищен» от растворения и на его поверхности преимущественно восстанавливается кислород. В то же время арсенопирит является анодом, выделяя в раствор ионы Fe^{2+} и S^{2-} . Вследствие высокой щелочности раствора на поверхности золота может образоваться пассивирующий осадок $\text{Fe}(\text{OH})_2$, аналогичный эффект реализуется в присутствии сульфид-ионов. Однако при наличии пары галенит – пирит, где галенит является анодом, выделяющиеся при растворении ионы Pb^{2+} активируют поверхность золота.

В работе [70] влияние гальванического взаимодействия на пассивирование поверхности золота при цианировании изучено с помощью короткозамкнутых электродов, выполненных из сплава 96 % Au – 4 % Ag и сульфидной руды и помещенных в электрохимическую ячейку. Образец руды содержал, %: 44,15 FeS_2 , 0,11 CuFeS_2 , 0,31 ZnS , 0,05 PbS , 0,08 FeAsS и 55,3 породообразующих минералов (в основном SiO_2).

Было показано, что при наличии в цианидном растворе гальванических пар $\text{CuFeS}_2/\text{FeS}_2$ и ZnS/FeS_2 халькопирит и сфалерит имеют меньшие значения равновесных потенциалов, чем у пирита, что определяет их электрохимическое активирование и быстрое растворение. Такое взаимодействие реализуется в пассивировании поверхности пирита, что подтверждается отсутствием ионов железа в цианидном растворе, несмотря на высокое содержание пирита в рудном образце. Эти данные согласуются с данными работ [71, 72], показавшими, что даже небольшие содержания халькопирита и сфалерита резко снижают химическую активность пирита.

Библиографический список

1. Wagner C., Traud W. // Z. Elektrochem. 1938. В. 44. S. 391–402.
2. Boonstra B. // Korrosion und Metallschutz. 1943. В. 19. S. 146–151.
3. Kudryk V., Kellog H. // J. Metals. 1954. Vol. 6, N 5. P. 541–548.
4. Will F., Knorr C. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1960. В. 64. S. 270–278.
5. Laitinen H., Chao M. // J. Electrochem. Soc. 1961. Vol. 108. P. 726–731.
6. Brummer S., Makrides A. // Ibid. 1964. Vol. 111. P. 1122–1128.
7. Schmid G., O'Brien R. // Ibid. 1964. Vol. 111. P. 832–839.
8. Grueneberg G. // Electrochim. Acta. 1965. Vol. 10. P. 339–347.
9. Hoare J. // Ibid. 1966. Vol. 11. P. 203–209.
10. Wadsworth M., Zhu X., Thompson J., Pereira C. // Hydrometallurgy. 2000. Vol. 57. P. 1–11.
11. Jeffrey M., Ritchie I. // J. Electrochem. Soc. 2001. Vol. 148. P. D29–D36.
12. Sullivan A., Kohl P. // Ibid. 1997. Vol. 144. P. 1686–1690.

13. Breuer P., Jeffrey M. // Hydrometallurgy. 2002. Vol. 65. P. 145–147.
14. Zhang S., Nicol M. // J. Appl. Electrochem. 2003. Vol. 33. P. 767–775.
15. Zhang S., Nicol M. // Ibid. 2005. Vol. 35. P. 338–345.
16. Бек Р. Ю., Шевицова О. Н. // Электрохимия. 2010. Т. 46, № 9. С. 1052–1057.
17. Gaur J., Schmid G. // J. Electroanal. Chem. 1970. Vol. 24. P. 279–286.
18. Gallego J., Castellano C., Calandra A., Arvia A. // Ibid. 1975. Vol. 66. P. 207–230.
19. Nicol M. // Gold Bull. 1980. Vol. 13, N 2. P. 46–55.
20. Qi P., Hiskey J. // Hydrometallurgy. 1993. Vol. 32. P. 161–179.
21. Козин Л. Ф., Козина С. А., Богданова А. К. // Журн. теор. exper. химии. 2003. Т. 39, № 2. С. 123–129.
22. Бек Р. Ю., Шевицова О. Н., Зелинский А. Г. // Электрохимия. 2007. Т. 43, № 11. С. 1387–1394.
23. Zhang H., Ritchie I., La Brooy S. // J. Electrochem. Soc. 2001. Vol. 148, N 10. P. D146–D153.
24. Burke L., Ahern A., O'Millane A. // Gold Bull. 2002. Vol. 35, N 1. P. 3–10.
25. Burke L., Hopkins G. // J. Appl. Electrochem. 1984. Vol. 14. P. 679–683.
26. Plowman B., Bhargava S., O'Mullane A. // Analyst. 2011. Vol. 136. P. 5107–5119.
27. Fang P., Buriez O., Labbe E. et al. // J. Electroanal. Chem. 2011. Vol. 659. P. 76–82.
28. Toikkanen O. Synthesis, surface assembly, characterization and electrochemistry of gold nanoparticles : thesis of diss. ... Doctor of Sciences. – Espoo : Aalto University School Of Chemical Technology, 2011. – 75 p.
29. Schwab G. Catalysis – science and technology. Vol. 2 / ed. J. Anderson, M. Boudart. – Berlin : Springer-Verlag, 1981. P. 4–20.
30. Wolfram T., Ellialtioglu S. Theory of chemisorptions / ed. J. Smith. – Berlin : Springer-Verlag, 1980. P. 150–157.
31. Pleicher D. // J. Appl. Electrochem. 1984. Vol. 14. P. 403–406.
32. Farmer J. Environmental oriented electrochemistry / ed. C. Sequeira. – Amsterdam : Elsevier, 1994. P. 565–581.
33. Rochlin R., Murray R. // J. Phys. Chem. 1981. Vol. 85. P. 2104–2107.
34. Jaycock M., Parfitt G. Chemistry of interfaces. – Chichester : Ellis Horwood, 1981. – 136 p.
35. Somorjai G. // Chem. Rev. 1996. Vol. 96. P. 1223–1236.
36. Henglein A. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1995. Vol. 99. P. 903–907.
37. Moffat T. Electroanalytical Chemistry / ed. A. Bard, I. Rubinstein. – New York : Marcel Dekker, 1999. Vol. 21. P. 253–258.
38. Burke L., Lyons M. Modern aspects of electrochemistry / ed. R. White, J. Bockris, B. Conway. – New York : Plenum Press, 1986. N 18. P. 169–182.
39. Burke L., Hurley L., Lodge V., Mooney M. // J. Solid State Electrochem. 2001. Vol. 5. P. 250–260.
40. Taylor H. // Proc. Roy. Soc. Lond. A. 1925. Vol. 108. P. 105–107.
41. Burke L. // Gold Bull. 2004. Vol. 37, N 1/2. P. 125–135.
42. Henglein A. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1997. Vol. 101. P. 1562–1567.

43. *Huong G., Hinnen C., Lecoer J.* // J. Electroanal. Chem. 1980. Vol. 106. P. 185–191.
44. *Watanabe T., Gerischer H.* // Ibid. 1981. Vol. 122. P. 73–91.
45. *Desilvestro J., Weavers M.* // Ibid. 1986. Vol. 209. P. 377–386.
46. *Hutton R., Williams D.* // J. Amer. Chem. Soc. 1994. Vol. 116. P. 3453–3459.
47. *Iwasaki N., Sasaki Y., Nishina Y.* // Surf. Sci. 1988. Vol. 198. P. 524–540.
48. *Savinova E., Kraft P., Pettinger B., Doblhofer K.* // J. Electroanal. Chem. 1997. Vol. 430. P. 47–56.
49. *Hartinger S., Pettinger B., Doblhofer K.* // Ibid. 1995. Vol. 397. P. 335–338.
50. *Burke L., Nugent P.* // Gold Bull. 1997. Vol. 30, N 2. P. 43–53.
51. *Burke L., Nugent P.* // Ibid. 1998. Vol. 31, N 2. P. 39–50.
52. *Burke L., O'Leary W.* // J. Electrochem. Soc. 1988. Vol. 135. P. 1965–1967.
53. *Burke L.* // Electrochim. Acta. 1994. Vol. 39. P. 1841–1844.
54. *Woods R.* Electroanalytical chemistry / ed. A. Bard. – New York : Marcel Dekker, 1976. Vol. 9. P. 1–12.
55. *Burke L., Nugent P.* // J. Electroanal. Chem. 1998. Vol. 444. P. 19–29.
56. *Jansen M., Mudring A.* Gold, progress in chemistry, biochemistry and technology / ed. H. Schmidbaur. – New York : John Wiley & Sons, 1999. P. 750–754.
57. *Меретуков М. А.* Золото: химия, минералогия, металлургия. – М. : Руда и Металлы, 2008. – 527 с.
58. *Pourbaix M.* Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. – Oxford : Pergamon, 1966. P. 399–405.
59. *Wagman D., Evans W., Parker V.* et al. Selected values of chemical thermodynamic properties. Techn. note 270-4. – Washington : Nat. Bureau of standards, 1969. P. 39.
60. *Burke L., Lyons M., Whelan D.* // J. Electroanal. Chem. 1982. Vol. 139. P. 131–142.
61. *Lakub O.* et al. // Electroanalysis. 2011. Vol. 23. P. 2270–2274.
62. *Senanayake G.* // Hydrometallurgy. 2008. Vol. 90. P. 46–73
63. *Wadsworth M.* // Int. J. Miner. Process. 2000. Vol. 58. P. 351–368.
64. *Tan H., Feng D., van Deventer J., Lukey G.* // Hydrometallurgy. 2006. Vol. 84. P. 14–27.
65. *Mehta A., Murr L.* // Ibid. 1983. Vol. 9. P. 235–256.
66. *Lorenzen L., van Deventer J.* // Ibid. 1992. Vol. 30. P. 177–194.
67. *Holmes P., Crundwell F.* // Ibid. 1995. Vol. 39. P. 353–375.
68. *Aghamirian M., Yen W.* // Miner. Eng. 2005. Vol. 18. P. 89–102, 393–407.
69. *Kameda M.* // Sci. Rep. Res. Inst. Tomoku Univ. 1949. Vol. 6, N 4. P. 223–230.
70. *Azizi A., Petre C., Olsen C., Larachi F.* // Hydrometallurgy. 2010. Vol. 101. P. 108–119.
71. *Cruz R., Luna-Sánchez R., Lapidus G.* et al. // Ibid. 2005. Vol. 78. P. 198–208.
72. *Qing You L., Heping L., Li Z.* // Environ. Geol. 2007. Vol. 52. P. 11–18.

Часть II. НАНОСОСТОЯНИЕ ЗОЛОТА

Глава 5. Общие положения

Научный и технический интерес к объектам наномасштаба вызван проявлением у них новых свойств – электронных, магнитных, проводящих, оптических, фото- и электрохимических, каталитических и механических [1–3]. Одними из таких объектов стали коллоидные частицы золота, которые со времен Фарадея привлекали внимание исследователей и практиков вследствие их высокой агрегативной устойчивости и четкого соответствия окраски коллоидных растворов определенному размеру частиц. Поэтому коллоиды золота сыграли значительную роль при создании общей теории дисперсных систем, включая коагуляцию, пептизацию, строение двойного электрического слоя и др.

Усиление интереса к частицам золота наноразмера произошло за последние десятилетия, когда стали интенсивно синтезировать и изучать кластерные системы, по свойствам являющиеся переходными от атомного к конденсированному состоянию вещества. Практическим итогом стало использование нанозолота в виде биосенсоров и в химическом катализе; нанозолоту отводится важная роль при разработке новых поколений оптических и электронных устройств наноразмерного масштаба, например, одноэлектронных транзисторов [1].

Нанохимия занимается синтезом наночастиц и их коллективов (ансамблей), изучением свойств и реакций с их участием. Размер этих нанообъектов обычно хотя бы в одном измерении меньше 100 нм, а наиболее значимые изменения свойств определяются областью ~1 нм. В случае металлов такие частицы содержат примерно 10 атомов и их реакционную способность можно изменить исключением или добавлением одного атома [4, 5].

В наночастицах значительное число атомов находится на поверхности, их относительное содержание растет с уменьшением размера частиц, а следовательно, увеличивается их вклад в общую энергию системы. Отсюда возникает ряд термодинамических следствий, например, зависимость температуры плавления от размера наночастиц.

Изменяются и такие свойства, как температура полиморфных превращений и растворимость, а также равновесные характеристики.

Малые наночастицы металлов характеризуются наличием значительной избыточной энергии и высокой химической активностью. Метастабильное высокоэнергетическое состояние таких наночастиц обусловлено нескомпенсированностью связей поверхностных и приповерхностных атомов. Размер наночастицы можно рассматривать как операционный параметр, эквивалентный температуре [4, 5]. Это означает, что с участием наночастиц возможны химические взаимодействия, недоступные для веществ в компактном (массивном) состоянии.

Для взаимодействий с участием частиц размером ~ 1 нм (при их агрегировании или при реакциях с химическими соединениями) не требуется затрат энергии активации. Эта особенность определяет протекание поверхностных реакций в необычно мягких условиях и возможность получения соединений и веществ с новыми свойствами.

Среди нанообъектов выделяют кластеры — образования, содержащие до сотен тысяч атомов; их свойства отличаются как от свойств массивного твердого тела, так и от свойств отдельных атомов. Свойства кластеров зависят от числа входящих в них атомов N , причем исчезновение такой зависимости с ростом N свидетельствует о переходе материала из кластерного состояния в массивное. В химии понятие «кластер» стали использовать с 1964 г., когда было предложено таким образом называть соединения, в которых атомы металла образуют между собой химическую связь [6, 7].

Следует учитывать, что понятие «кластер» пока не имеет четкого определения и часто используется для обозначения совершенно разных систем, в том числе ультрадисперсных. В химии кластерами считают соединения, общим структурным признаком которых является наличие атомного остова. Если остов состоит из атомов одного металла, кластеры называют гомометаллическими (гомоядерными), а при наличии в остове атомов двух и более металлов — гетерометаллическими. Наличие гомоядерных межатомных связей в кластере приводит к отклонению количественных соотношений между компонентами химического соединения от соотношений, определяемых правилами классической стехиометрии.

Остов малых кластеров содержит от двух до нескольких сотен атомов, связанных между собой посредством сил межатомного взаимодействия. Структурно и химически кластеры занимают промежуточное положение между молекулярным и конденсированным состо-

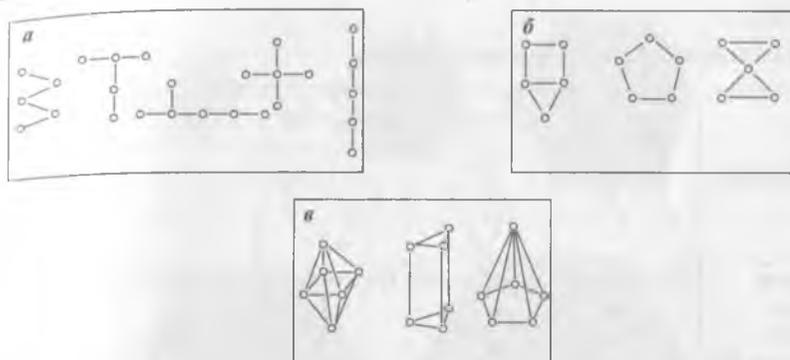


Рис. 5.1. Типы структур кластерного остова:
а — цепочечные; *б* — кольцевые; *в* — полиэдральные

яниями вещества. Добавление одного или нескольких атомов может значительно изменить структуру и свойства кластера.

В соответствии со значением потенциала ионизации атомов элементов, составляющих данный кластер, их подразделяют на металлические, неметаллические и смешанные.

Условно можно выделить три зоны: потенциалы ионизации металлов 5–9 эВ (Na – 5,14 эВ; Fe – 7,89 эВ; Au – 9,23 эВ), потенциалы ионизации полупроводников 8–9 эВ (Ge – 7,90 эВ; Si – 8,15 эВ) и потенциалы ионизации диэлектриков – свыше 10 эВ.

Еще одна используемая классификация кластеров – по типу межатомного взаимодействия, когда различают кластеры благородных газов, в которых атомы или молекулы связаны посредством слабого вандерваальсовского взаимодействия, и кластеры, в которых атомы углерода связаны сильными ковалентными связями (фуллерены).

В зависимости от геометрической структуры остова кластеры классифицируют как цепочечные (могут быть разветвленными), кольцевые (циклические) и полиэдральные (рис. 5.1). Примеры кластеров на основе правильных полиэдров приведены в табл. 5.1 [7].

Среди кластеров простых веществ особое место занимают металлические, что обусловлено особенностями их электронного строения и относительной простотой получения [8–10].

Для металлов характерно образование кластеров переходных *d*-элементов, включая их галогениды, оксиды, сульфиды и карбонилы, а также такие соединения, в которых лигандами являются производные фосфина PR_3 , карбоксилаты $[O_2CR]$, нитрозильная группа NO и др.

Таблица 5.1

Кластеры на основе правильных полиэдров

Полиэдр	Тетраэдр	Октаэдр	Икосаэдр	Гексаэдр (куб)	Додекаэдр
					
Форма грани	Треугольник	Треугольник	Треугольник	Квадрат	Пятиугольник
Число вершин (V)	4	6	12	8	12
Число ребер (P)	6	12	30	12	30
Число граней (Г)	4	8	20	6	12
Примеры кластеров	 Ir ₄ CO ₁₂	 [Os ₆ CO ₁₈] ²⁻	 B ₁₂	 C ₈ H ₈ (кубан)	 C ₂₀ (фуллерен)
	 C ₄ H ₄ (тетраэдр)				

Модель сферической оболочки кластеров предполагает разделение системы на две сферы – внутреннюю (остов) и внешнюю (оболочку). Остов включает ядро и все электроны, кроме валентных, а оболочка – валентные электроны, т. е. такая модель формально аналогична сферической модели атома [11]. Особенность упорядоченных «магических» нанокластеров состоит в том, что для них характерны не произвольные, а строго определенные, энергетически наиболее выгодные – так называемые «магические» числа атомов или молекул (рис. 5.2).

В лигандных металлических нанокластерах ядра состоят из строго определенного числа атомов, которое определяется по формуле

$$N = 1/3(10n^3 + 15n^2 + 11n + 3), \quad (5.1)$$

где n – число слоев вокруг центрального атома [13]. Поэтому магические числа, соответствующие наиболее устойчивым ядрам нанокластеров, рав-

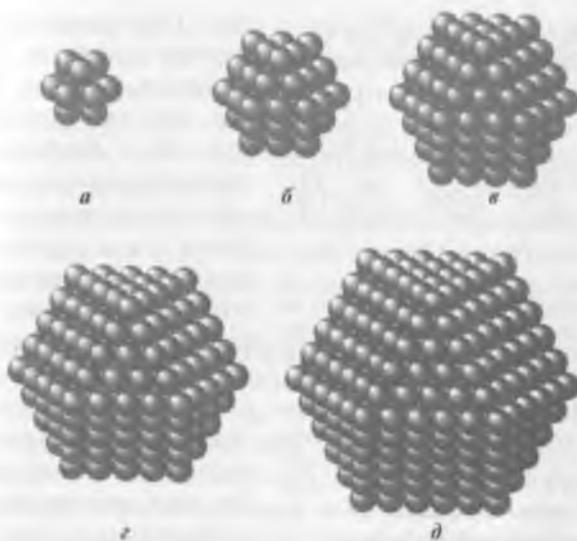


Рис. 5.2. Нанокластеры с «магическими» числами атомов N [12]:

$a - N = 13, n = 1; б - N = 55, n = 2; в - N = 309, n = 4; г - N = 561, n = 5; д - N = 1415, n = 7$

ны 13, 55, 147, 309, 561, 923, 561, 1415, 2057, 2869 и т. д. Минимальное по размерам ядро содержит 13 атомов: один атом в центре и 12 – в первом слое. Известны, например, 13-атомный (однослойный) нанокластер $[\text{Au}_{13}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_6](\text{NO}_3)_4$, 55-атомные (двухслойные) нанокластеры родия, 561-атомные (пятислойные) и 1415-атомные (семислойные) нанокластеры палладия и др. [13].

Повышенная стабильность, присущая магическим кластерам, обусловлена жесткостью их атомной конфигурации, которая удовлетворяет требованиям плотной упаковки и соответствует завершенным геометрическим формам определенных типов. Расчеты показывают, что в принципе возможно существование различных конфигураций из плотноупакованных атомов, причем все эти конфигурации представляют собой различные сочетания группировок из трех атомов, в которых атомы расположены на равных расстояниях друг от друга и образуют равносторонний треугольник (рис. 5.3).

Эти кластеры имеют наибольшие значения энергии связи, таким образом, при увеличении числа атомов в составе кластеров их свойства периодически изменяются. Оболочечные электроны способны делокализовываться и образовывать зону проводимости, что опреде-

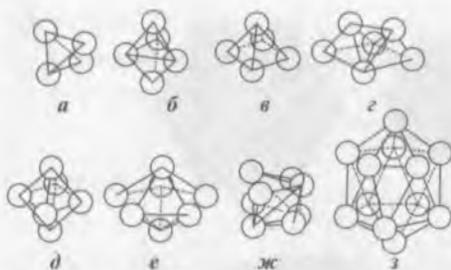


Рис. 5.3. Конфигурации нанокластеров из N плотноупакованных атомов [9]: *a* – тетраэдр ($N = 4$); *b* – тригональная бипирамида ($N = 5$) как сочетание двух тетраэдров; *v* – квадратная пирамида ($N = 5$); *z* – трипирамида ($N = 6$), образованная тремя тетраэдрами; *d* – октаэдр ($N = 6$); *e* – пентагональная бипирамида ($N = 7$); *жз* – звездообразный тетраэдр ($N = 8$), образован пятью тетраэдрами – к каждой из четырех граней центрального тетраэдра присоединен еще один тетраэдр; *z* – икосаэдр ($N = 13$), содержит центральный атом, окруженный 12 атомами, объединенными в 20 равносторонних треугольников [25]

ляет большинство необычных свойств кластеров.

Таким образом, металлические кластеры обладают электронной «шубой», которая предохраняет их от внешних воздействий и делает устойчивыми. Кроме того, делокализованные электроны определяют свойства металлических кластеров как квантовых систем [8]. При воздействии внешнего поля на кластер делокализованные электроны обуславливают высокоэнергетическое состояние атомов. Так, при взаимодействии с электромагнитным полем в спектрах поглощения энергии обнаружены «гигантские» максимумы, определяемые возбуждением колебаний электронов, аналогичных колебаниям электронного газа в плазме [9, 10]. Проявление этого эффекта у кластеров, содержащих всего 3–6 атомов,

свидетельствует о сильном взаимодействии между делокализованными электронами [8]. В таких малых кластерах может реализоваться как ковалентный, так и металлический тип связи.

Наглядное описание структуры кластеров и возможность предсказания состояний, при которых их свойства изменяются скачкообразно, являются основой модели сферической оболочки. Вместе с тем при малых значениях N симметрия остова кластера отличается от сферической. Это ограничение частично снимается в компромиссных вариантах теории, в которых отклонения от идеальной сферы рассматриваются как возмущения [9].

Кластеры могут быть ионными, атомными и молекулярными, т. е. нейтральными или заряженными. В ионных и молекулярных кластерах металлический остов стабилизирован лигандами.

Ионные и молекулярные кластеры переходных металлов образуются при условии, что только часть валентных электронов каждого атома

связана с лигандами; остальные должны участвовать в образовании связи металл — металл. Об образовании этой связи свидетельствует уменьшение расстояния между атомами металла в кластере по сравнению с межатомным расстоянием в решетке массивного металла. Еще одним показателем служит проявление диамагнетизма у соединений, которые обычно парамагнитны.

Понятие «нанокластер» обычно относится к металлическим кластерам, отличающимся строением или способом получения: молекулярным, безлигандным газовым, коллоидным, матричным и твердотельным.

Молекулярные кластеры содержат остов из атомов металлов, при необходимости окруженный стабилизирующими лигандами. Безлигандные металлические кластеры диаметром менее 30 нм в обычных условиях неустойчивы, поэтому при их изучении поверхность покрывают полимерами. Коллоидные кластеры образуются в результате химических реакций в жидкой среде и по отношению к ней могут быть лиофильными (гидрофильными) и лиофобными (гидрофобными). Лиофильные кластеры, в отличие от лиофобных, адсорбируют на своей поверхности молекулы растворителя, образуя прочные сольватные комплексы. Типичными представителями гидрофильных кластеров являются оксиды кремния и железа, а гидрофобных — золото и серебро. Твердотельные нанокластеры образуются в результате твердофазных реакций и/или термической обработки. Матричные нанокластеры представлены разобщенными кластерами, заключенными в твердую матрицу, предотвращающую агрегирование.

Энергетические характеристики нанокластеров оболочечного строения резко изменяются при росте отношения числа поверхностных атомов к числу объемных [14]. Как видно из табл. 5.2, при $N < 13$ реализуется только такая упаковка кластера, в которой каждый атом является поверхностным. При $N \geq 13$ доля поверхностных атомов зависит от общего числа атомов. При $N = 13$ в кластерах имеется только один внутренний «слой», состоящий из одного атома, при $N = 55$ — два, а при $N = 147$ — три. Размер кластера при этом возрастает от 0,8 до 2,0 нм. В частицах размером 2–10 нм число поверхностных и внутренних атомов примерно одинаково, а в частицах размером >30 нм доля поверхностных атомов составляет всего 2%.

Значительная доля поверхностных атомов определяет высокую химическую активность кластеров по отношению к различным веществам в газовой и водной фазах. Эта активность наиболее часто проявляется при значениях $N < 15$, когда за счет размерных эффектов

Таблица 5.2

Структурные характеристики нанокластеров

<i>N</i>	Диаметр, нм	Доля атомов на поверхности, %	Число внутренних слоев	Тип кластера
1	0,24–0,34	100	0	–
2	0,45–0,60	100	0	–
3–12	0,55–0,80	100	0	Малый
13–100	0,80–2,00	92–63	1–3	Средний
10 ² –10 ⁴	2,00–10,00	63–15	4–18	Большой
10 ⁴ –10 ⁵	10,00–30,00	15–2	>18	Гигантский
>10 ⁶	>30,00	<2	Много	Коллоидная частица

кластер действует как химический «нанореактор» [1]. В этой размерной зоне изменяются классические механизмы и скорость химических превращений, рК кислот и оснований, локальные заряды и их распределение, энергия ионизации, сродство к электрону и реакционная способность [1]. Такими же химическими реакторами могут быть пористые материалы, когда их строение и свойства, а также свойства заключенных в них реагентов зависят от размера пор [1, 15].

Для того, чтобы иметь возможность определять или предсказывать свойства кластеров (термодинамические, электронные, оптические и др.), необходимо знать их химическое строение и пространственную конфигурацию. При этом следует учитывать, что кластеры, содержащие более десяти атомов, имеют десятки (а иногда сотни) изомерных форм.

Так как в настоящее время отсутствуют экспериментальные данные о структуре кластеров золота, содержащих менее 38 атомов, используется теоретический подход к решению этой проблемы, основанный на компьютерном моделировании [16]. При моделировании пространственной структуры кластеров учитывается влияние таких параметров, как электронная плотность, релятивистские эффекты и др. Перебор различных конфигураций кластеров позволяет компьютерной программе определять энергетически наиболее устойчивые структуры (изомеры), одна из которых принимается за основную (результат такого моделирования для нейтральных и заряженных кластеров Au, приведен на рис. 5.4) [17].

При трехмерном пространственном расположении атомов кластеры могут образовывать нанокристаллы. Обязательным условием обра-

зования нанокристаллической фазы является наличие центров кристаллизации — зародышей, чей критический размер составляет ~ 1 нм [18–20]. Этот размер, с одной стороны, является нижним пределом нанокристаллического состояния, а с другой — верхним пределом нанокластерного состояния.

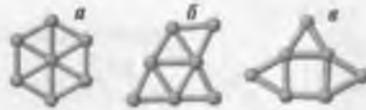


Рис. 5.4. Структурные изомеры Au_7 , полученные компьютерным моделированием: а — катионный; б — нейтральный; в — анионный

Основной отличительный признак нанокристаллов — их анизотропия, т. е. зависимость их свойств от кристаллографического направления, тогда как в изотропных (жидкостях, аморфных твердых телах) или псевдоизотропных (поликристаллы) телах свойства от направлений не зависят. При моделировании используют понятие идеального нанокристалла — частицы с бездефектной структурой, имеющей совершенную симметрию и идеально ровные грани. Такую структуру, практически не содержащую вакансий, имеют наночастицы размером менее 10 нм [21]. Однако более крупные и природные¹ нанокристаллы вследствие воздействия окружающей среды имеют нарушенную симметрию и содержат различные структурные дефекты.

При переходе от массивных к нанокристаллам происходит изменение структуры электронных зон, сопровождающееся их расщеплением на отдельные уровни, а при дальнейшем переходе к молекулам или атомам в спектре остаются одиночные уровни (рис. 5.5).

Наличие неде локализованных электронов, формирующих в кластере дискретные энергетические уровни, определяет значительное отклонение от таких свойств массивного металла, как электропроводность, теплоемкость и магнитная восприимчивость [23]. Такое элек-



Рис. 5.5. Электронные спектры кристаллического полупроводника, нанокристалла и изолированной молекулы (E_F — уровень Ферми)

¹ Кристаллические наночастицы неорганических веществ широко распространены в природе, чаще всего распределяясь в атмосфере в виде аэрозолей. В значительных количествах наночастицы содержатся в гидротермальных растворах, горных породах и магмах. В поверхностных условиях наночастицы образуются в результате процессов химического выветривания кремнезема, алюмосиликатов, магнетитов и других видов минералов [22].

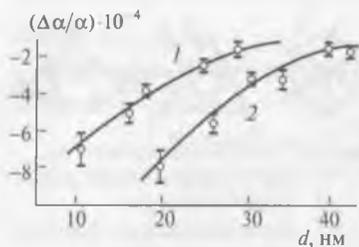


Рис. 5.6. Относительное изменение периода решетки ($\Delta\alpha/\alpha$) в зависимости от диаметра d наночастиц серебра (1) и золота (2) [26]

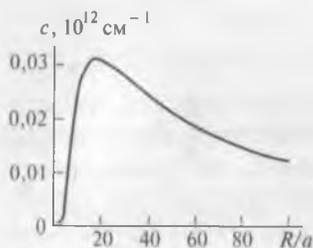


Рис. 5.7. Зависимость плотности дефектов c в кластере от его относительного размера R/a

тронное состояние на поверхности нанокристаллов позволяет манипулировать их оптическими, каталитическими и электропроводящими свойствами [11]. При уменьшении размера частиц изменения на электронном уровне, влияющие на электропроводность, зависят от химической обстановки и наиболее проявляются при размерах 1–3 нм [24]. Для золота это соответствует кластерам, содержащим 15–150 атомов. Электронная конфигурация этих частиц является производной таких физических размеров, которые меньше характеристического размера волновой функции электрона в компактном материале. Такие частицы, называемые искусственными атомами или квантовыми точками, являются основой новой генерации электронных устройств.

Переход от массивных кристаллов к нанокристаллам сопровождается изменением межатомных расстояний и периодов кристаллической решетки [25].

В частности, уменьшение периода решетки на 0,1 % зафиксировано при уменьшении размера частиц Ag и Au с 40 до 10 нм (рис. 5.6). В качестве возможных причин этого эффекта рассматривается такая, как влияние избыточного давления Лапласа $p = 2/r$, создаваемого поверхностным натяжением σ , значение которого повышается с уменьшением размера частиц r .

На рис. 5.7 приведена зависимость плотности дефектов c от размера кластера, выраженного отношением R/a (R – размер, a – толщина поверхностного слоя кластера). Максимум на кривой соответствует значению $R/a = 25$ ($R = 10$ –50 нм). Кластеры именно такого размера с максимальной концентрацией дефектов и максимальной избыточной энергией формируют организованные наноструктуры. Эти структуры характеризуются проявлением сверхпластичности в интервале размеров кластеров 10–100 нм и сверхтвердости при размерах <10 нм [23].

Библиографический список

1. Бучаченко А. Л. // Успехи химии. 2003. Т. 72, № 5. С. 419–437.
2. Мелихов И. В. // Там же. С. 7–14.
3. Меретуков М. А. // Цветные металлы. 2005. № 9. С. 19–24.
4. Сергеев Г. Б. // Рос. хим. журн. 2002. Т. 46, № 5. С. 22–29.
5. Сергеев Г. Б. // Успехи химии. 2001. Т. 70, № 10. С. 915–934.
6. Иванов В. К. // Сорровский образовательный журнал. 1999. № 8. С. 97–102.
7. Шапник М. С. // Там же. № 5. С. 54–59.
8. Коттон Ф., Уолтон Р. Кратные связи металл – металл. – М. : Мир, 1985. – 535 с.
9. De Heer W. // Rev. Mod. Phys. 1993. Vol. 65. P. 611–676.
10. Brack M. // Ibid. P. 677–732.
11. Дыкман Л. А., Богатырев В. А. // Успехи химии. 2007. Т. 76, № 2. С. 199–213.
12. Анищик В. М. Наноматериалы и нанотехнологии. – Минск : Изд. центр БГУ, 2008. – 375 с.
13. Шпак А. П., Куницкий Ю. А., Карбовский В. Л. Кластерные и наноструктурные материалы. Т. 1. – Киев : Академперіодика, 2001. – 588 с.
14. Бухтияров В. И., Слинько М. Г. // Успехи химии. 2001. Т. 70, № 2. С. 167–181.
15. Меретуков М. А. Золото: химия, минералогия, металлургия. – М. : Руда и Металлы, 2008. – 528 с.
16. Ролдугин В. И. // Успехи химии. 2004. Т. 73, № 2. С. 123–154.
17. Weis P. // Int. J. Mass Spectr. 2005. Vol. 245. P. 1–13.
18. Turkevich J. // Gold Bull. 1985. Vol. 18, N 3. P. 86–91.
19. Turkevich J. // Ibid. N 4. P. 125–131.
20. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии : пер. с англ. – М. : Техносфера, 2006. – 336 с.
21. Елецкий А. В. // Успехи физических наук. 1997. Т. 167, № 9. С. 945–972.
22. Богатииков О. А. // Вестник РАН. 2003. Т. 73, № 5. С. 426–428.
23. Суздаев И. П., Суздаев П. И. // Успехи химии. 2001. Т. 70, № 3. С. 203–241.
24. Eberhardt W. // Surf. Sci. 2002. Vol. 500, N 1/3. P. 242–270.
25. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М. : Физматлит, 2005. – 416 с.
26. Харрис П. Углеродные нанотрубки и родственные структуры. Новые материалы XXI века : пер. с англ. / под ред. Л. А. Чернозатонского. – М. : Техносфера, 2003. – 336 с.

Глава 6. Кластеры золота: синтез и строение

Существуют четыре варианта синтеза наночастиц: физический, механический, биологический и химический. Как правило, все эти методы определяют получение наночастиц в неравновесном (метастабильном) состоянии. Это обстоятельство осложняет изучение частиц и их использование в создании наноструктур и наноустройств. С другой стороны, неравновесное состояние наночастиц позволяет осуществлять с их участием необычные химические превращения.

Для физических методов наносинтеза используют различные виды облучения, радиолиз и термолиз [1]; обычно целью является прямое образование атомов золота из массивного состояния. Так как в паробразном состоянии металлы, как правило, находятся в виде атомов, то простым методом получения наночастиц золота является газозофазный с последующей конденсацией паров [2]. Этот метод часто используют при изучении безлигандных кластеров золота. Вместе с тем кластерный конденсат можно покрыть оболочкой поверхностно-активного вещества (ПАВ), предохраняющего наночастицы от агломерации.

Механические методы обычно основаны на сверхтонком измельчении материала с использованием специального оборудования. Измельчение порошков гетерогенных смесей сопровождается разрывом химических связей и образованием наночастиц [3].

Биологический синтез основан на использовании микроорганизмов, водорослей, грибов и др., образование наночастиц может происходить внутри- и внеклеточно [4].

Синтез нанокластеров и наноструктур в жидких средах на основе химического восстановления для золота является основным. Состояние устойчивости полученных соединений и структур достигается разными способами: с помощью электростатического отталкивания, созданием стерических затруднений, прикреплением различных групп (лигандов) или заключением в нанокапсулы (например, в мицеллы) [5].

«Капсулированные» кластеры золота ведут себя подобно обыкновенным химическим соединениям: в растворах они могут осаждаться, повторно растворяться и выделяться с помощью, например, хроматографических методов без каких-либо изменений.

В табл. 6.1 перечислены параметры основных методов, используемых для синтеза наночастиц золота [6].

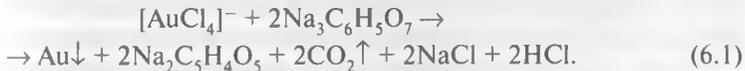
Таблица 6.1

Методы, наиболее часто используемые при синтезе наночастиц золота в жидких средах [6, 7, 11–13]

Метод	Реакционная среда	Восстановитель	Защитный агент	Размер частиц, нм	t , °C
Туркевича	Водная	Цитрат	Цитрат	10–20	100
Брюста – Шифрина	Органическая	NaBH_4	Тиол	2–10	25
Мерфи	Водная	Аскорбиновая кислота	СТАВ*	10–50	25
Перро	Водная	Гидрохинон	Цитрат	50–200	25
Полиол	Органическая	Диолы	PVP**	20–200	25–300

*СТАВ – бромид цетилтриметиламмония.
** PVP – поливинилпирролидон (поливидон), $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$.

Первая стандартная процедура, разработанная для получения коллоидов золота определенного размера, включала восстановление водного раствора $[\text{AuCl}_4]^-$ цитратом натрия:



В результате в горячем (100 °C) растворе образуются частицы размером 15–20 нм [7]. Окисляясь, соль лимонной кислоты теряет одну карбоксильную группу, а спиртовая группа $\text{CH}-\text{OH}$ трансформируется в кетонную $\text{C}=\text{O}$.

Одновременно цитрат натрия и продукты его окисления действуют как стабилизаторы образующихся коллоидов золота.

С помощью просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) было установлено, что раствор, образующийся после добавления цитрата, первоначально содержит золотые нанокластеры диаметром 3–5 нм (рис. 6.1, а) [8]. Затем формируется структура в виде разветвленной сети «нанопроволок» диаметром ~5 нм (см. рис. 6.1, б). Следующая стадия синтеза характеризуется распадом системы нанопроволок на отдельные сегменты (см. рис. 1, в), после чего от нанопроволок начинают отделять-

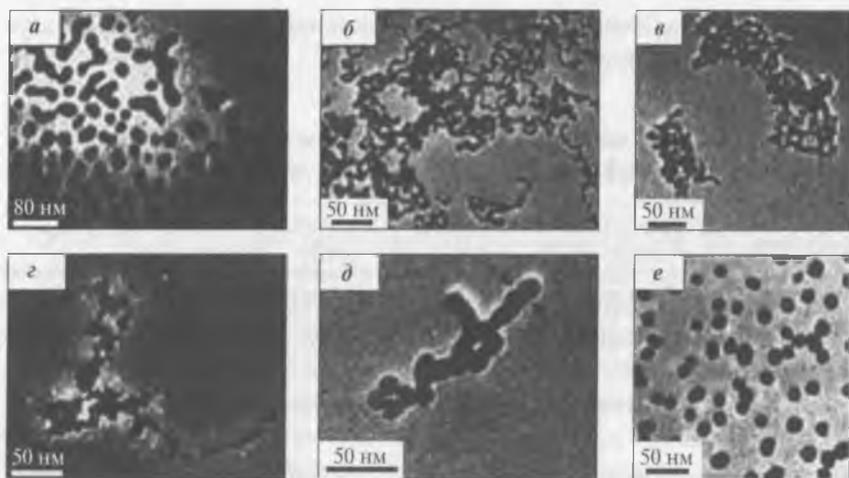


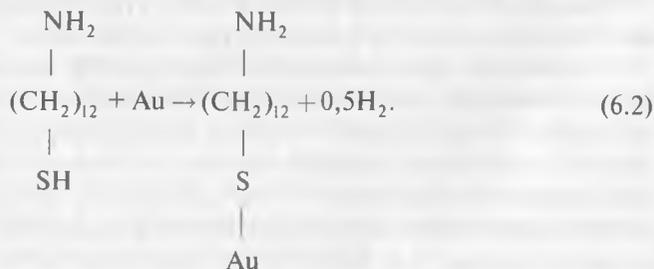
Рис. 6.1. ТЕМ-изображения золотых наночастиц на разных стадиях цитратного синтеза по методу Туркевича [8]

ся сферические наночастицы диаметром 10–13 нм (см. рис. 6.1, з, д). Конечные золотые наносферы показаны на рис. 6.1, е.

Когда размер nanoобразований золота приближается к 8 нм и структура начинает фрагментироваться, концентрация ионов $[\text{AuCl}_4]^-$ в растворе падает и доминирующими становятся цитрат-ионы. Они покрывают наночастицы, сообщая им отрицательный заряд, вызывающий сильный отталкивающий эффект. Этот эффект определяет реорганизацию наноструктуры из линейной формы в сферическую.

На рис. 6.2 схематично представлено строение стабильного золя золота, получаемого цитратным методом [9].

В 1993 г. для стабилизации наночастиц золота было предложено использовать алкантиолы, образующие прочную ковалентную связь $\text{Au} - \text{S}$ (рис. 6.3) [10]:



Кроме того, наличие в составе алкантиолов аминогруппы делает наночастицы «растворимыми» в водных (коллоидных) растворах.

Брюст и другие разработали способ получения наночастиц золота, включающий перенос $\text{H[AuCl}_4\text{]}$ из водной фазы в органическую (с помощью раствора бромида тетраоктиламмония $[(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{N}]\text{Br}$ в толуоле) и последующее

восстановление золота борогидридом натрия в присутствии алкантиола, например додецилтиола $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$ [11]. Метод позволяет получать наночастицы в твердом состоянии, для чего достаточно отогнать органический разбавитель.

Методы Мерфи и Перро для получения нанозолота используют водный раствор, содержащий $\text{H[AuCl}_4\text{]}$ и зародыши золота [12, 13]. Эти методы синтеза подобны тому, который используют при получении фотопленки, когда зерна серебра растут при добавлении восстанавливаемого серебра. В качестве восстановителей и стабилизаторов в методе Мерфи используют аскорбиновую кислоту и бромид цетилтриалкиламмония (СТАВ), а в методе Перро — гидрохинон и цитрат натрия.

С использованием различных методов синтеза были получены наночастицы золота различной конфигурации: стержни, полиэдры, треугольники, оболочки и др. (рис. 6.4–6.6).

Перспективным методом получения наночастиц золота является использование мицеллярных структур [1, 5]. Вследствие калиброванного размера мицелл при синтезе нет необходимости контролировать рост частиц за счет изменения концентрации лигандов или других параме-

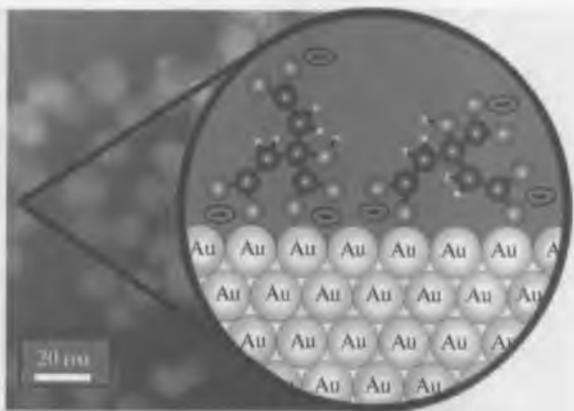


Рис. 6.2. Микроснимок наночастиц золота диаметром 13 нм (~500 тыс. атомов) (слева) и схема поверхности наночастиц, стабилизированных цитрат-анионами (справа) [9]

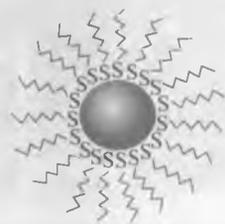


Рис. 6.3. Наночастица золота, покрытая слоем молекул аминокантиола

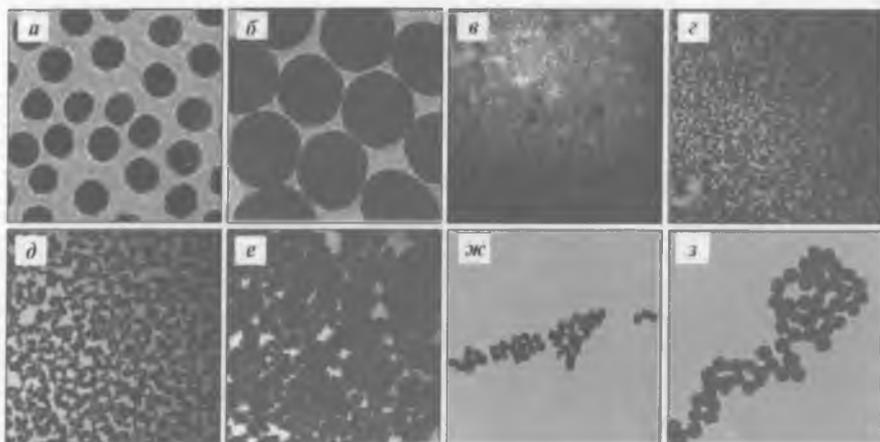


Рис. 6.4. ТЕМ-изображения коллоидных частиц золота, полученных из исходного состояния (а) различными методами [6]: б – Туркевича; в–е – Мерфи; ж, з – Перро. Средний диаметр частиц (нм): а – 20; б – 40; в – 5,5; г – 8; д – 17; е – 37; ж – 50; з – 74,8

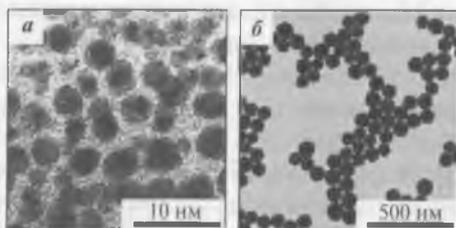


Рис. 6.5. ТЕМ-изображения наночастиц золота, полученных с помощью метода Брюста – Шифрина (а) и полиололов (б) [6]

тров процесса. В частности, могут быть использованы диблок-сополимеры, представленные мицеллами регулярной структуры. Эти микроконтейнеры заполняются раствором $[\text{AuCl}_4]^-$, после чего происходит восстановление золота с помощью NaBH_4 или гидразина с образованием упорядоченного коллектива наночастиц.

Иногда калиброванные кластеры золота синтезируют с помощью реакций в растворе с последующим осаждением образующихся соединений в порах твердых нерастворимых материалов (цеолитов, силикагелей, ионообменных смол и др.) [14]. Другим вариантом является пропитывание пористой матрицы золотосодержащим раствором с последующей реакцией в поровом пространстве, выполняющем роль нанореактора. Требуемый размер кластера достигается как с помощью калибрования размера пор, так и за счет изменения гидрофильности или гидрофобности материала, концентраций реагентов, температуры и т. д.

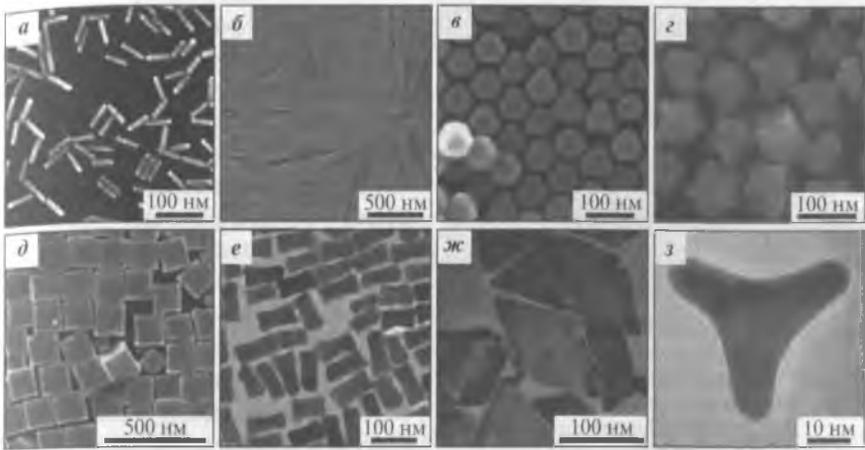


Рис. 6.6. SEM¹- (*a–d*) и ТЕМ-изображения (*e–z*) наночастиц золота с различной морфологией, образованных при использовании СТАВ [6]

Наличие калиброванных каналов и пор в макромолекулах ветвящихся полимеров (дендримеров), содержащих аминогруппы, позволяет использовать их для регулируемого синтеза наночастиц золота размером 1–5 нм [1]. Кроме того, дендример действует как нанопористый контейнер, хранящий синтезированные наночастицы и предотвращающий их агломерацию [5].

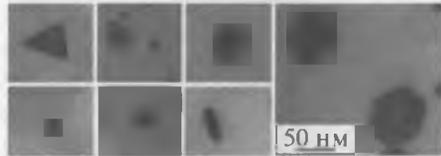


Рис. 6.7. ТЕМ-изображения наночастиц золота, полученных с помощью восстановления $\text{H[AuCl}_4]$ грибной культурой [4]

Многие микроорганизмы проявляют способность синтезировать неорганические наноструктуры и наночастицы металлов, контролируя их состав, размер и форму. Такую же способность демонстрируют некоторые растения и грибы. Результаты такого синтеза показаны на рис. 6.7.

Установлено, что монокристаллы золота в виде плоских нанопризм различной морфологии (правильных треугольников, треугольников с усеченными вершинами, гексагонов) можно получать в водной и неводной средах (рис. 6.8) [15].

Удалось синтезировать нанотрубки золота (рис. 6.9). Для этого через колонку, заполненную пористым оксидом алюминия, при комнатной температуре пропускают коллоидный раствор золота с размером частиц

¹ SEM – сканирующая электронная микроскопия.

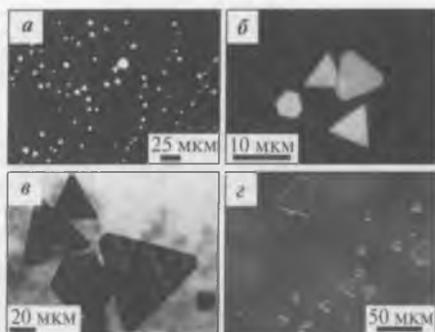


Рис. 6.8. Нанокристаллы золота, синтезированные в водной (а, б) и неводной (в, з) средах. Микрофотографии получены методом электронной (а) и оптической микроскопии в режиме светлого (а, б) и затемненного (з) поля

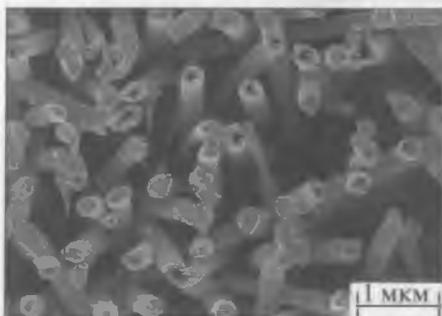


Рис. 6.9. Микрофотография золотых нанотрубок [15]



Рис. 6.10. Эндоздральная структура полового кластера Au_{16} , аналогичная структуре фуллерена

14 нм. Кластеры золота задерживаются в поровом пространстве, объединяясь в нанотрубки. Затем оксид алюминия растворяют кислотой, получая нанотрубки золота, напоминающие водоросли. По прочности они уступают углеродным, но благодаря большему диаметру способны вмещать относительно крупные молекулы.

В 2006 г. в газовой фазе методом фотоэлектронной спектроскопии был впервые обнаружен полый сфероидальный атомный кластер золота, аналогичный фуллеренам на основе углерода [16]; его структура схематически показана на рис. 6.10.

Компьютерное моделирование позволило, в частности, установить, что кластеры золота за счет релятивистских эффектов сохраняют плоскую конфигурацию вплоть до $N = 13$, в то время как для меди и серебра предельное значение N при переходе от плоских к объемным структурам составляет 7. Это различие определяет высокую каталитическую

активность малых кластеров золота [17]. При увеличении размера кластера значительно проявляется металлический характер связи, это определяет сосуществование плоских и объемных изомеров. Так как в малых кластерах золота преобладают $6s$ -валентные электроны, они ведут себя подобно кластерам щелочных металлов, для которых плоская конфигурация является стандартным состоянием [18]. При увеличении размера кластера становится более значимым влияние d -электронов; в результате

кластер стремится принять более компактную (объемную) форму.

В случае кристаллических нанокластеров размерные эффекты сказываются на структурных изменениях поверхности, проявляющихся в виде различного числа граней, ребер и уступов. У нанокристаллов золота «стандартная» гранецен-

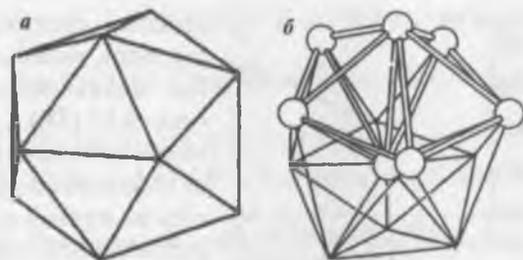


Рис. 6.11. Двдцатигранный квазикристалл (а) и соответствующее этой конфигурации расположение атомов (б) в кластере с $N = 13$ (показана часть атомов)

трированная кубическая структура (ГЦК) сохраняется вплоть до достижения ими размера $\sim 10\text{--}15$ нм (примерно 28 тыс. атомов золота), однако при меньших размерах ситуация меняется [19]. Расчетным способом установлено, что наряду с ГЦК-структурой массивного кристалла (куб, тетраэдр, октаэдр, кубооктаэдр и др.) кластеры могут проявлять необычную кристаллографическую симметрию в форме квазикристаллов: декаэдра, икосаэдра, додекаэдра и др. [20].

Установлено, что для частиц золота, содержащих менее 150–300 атомов, наиболее стабильной кристаллографической конфигурацией является икосаэдр (рис. 6.11, а) [21]. Наименьший икосаэдр содержит 13 атомов, двенадцать из которых расположены вокруг центрального атома (см. рис. 6.11, б). Последовательно добавляя атомные слои, можно получить икосаэдры, содержащие 55, 147, 309, 561 атомов и т. д.

Показано, что в зоне размеров нанокластеров ~ 5 нм 20-гранная структура икосаэдра проявляется как результат компромисса между площадью поверхности и плотностью упаковки [19, 22].

Если в растворе одновременно присутствуют два металла с близкими физико-хими-



Рис. 6.12. Схема водного синтеза кластеров металлов M_1 и M_2 со структурой сплава и ядро-оболочки [23]

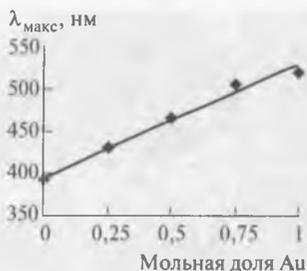


Рис. 6.14. Изменение максимума поглощения водных дисперсий наночастиц, содержащих сплавы с разным соотношением Au и Ag [23]

ческими свойствами (например, золото и серебро), можно синтезировать наночастицы, являющиеся сплавом этих металлов (рис. 6.12 [23]). На рис. 6.13 (см. приложение 5) показаны фотографии зольей на основе сплава Au и Ag, окраска которых изменяется от желтой до красной в зависимости от соотношения содержаний золота и серебра в наночастицах. То, что наночастицы представляют собой сплав металлов, подтверждается сдвигом максимума в спектрах поглощения данных дисперсных систем. Как видно на рис. 6.14, в электронных спектрах положение максимума смещается с 393 нм для Ag до 523 нм для Au [23].

Еще одной возможностью синтеза является осаждение металла (M_2) на уже сформировавшуюся наночастицу другого металла (M_1); результатом является образование «гибридной» наночастицы со структурой ядро-оболочка (см. рис. 6.12).

Библиографический список

1. Daniel D., Astruc D. // Chem. Rev. 2004. Vol. 104. P. 293–346.
2. Yoon B., Hakkinen H., Landman U. // J. Phys. Chem. A. 2003. Vol. 107, N 20. P. 4066–4071.
3. Уваров Н. Ф., Болдырев В. В. // Успехи химии. 2001. Т. 70, № 4. С. 307–329.
4. Gericke M., Pinches A. // Gold Bull. 2006. Vol. 39, N 1. P. 22–28.
5. Сергеев Г. Б. // Успехи химии. 2001. Т. 70, № 10. С. 915–934.
6. Seo D., Song H. Gold nanoparticles for physics, chemistry and biology / ed. C. Louis, O. Pluchery. – London : Imp. College Press, 2012. P. 103–138.
7. Turkevich J., Stevenson P., Hillier J. // Discuss. Faraday Soc. 1951. Vol. 11. P. 55–75.
8. Pong B., Elim H., Chong J. et al. // J. Phys. Chem. C. 2007. Vol. 111. P. 6281–6286.
9. McFarland A., Haynes C., Mirkin C. A. et al. // J. Chem. Ed. 2004. Vol. 81. P. 544.
10. Giersig M., Mulvaney P. // Langmuir. 1993. Vol. 9. P. 3408–3413.
11. Brust M., Fink J., Bethell D. et al. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1995. P. 1655–1656.
12. Murphy C., Sau T., Gole A. et al. // J. Phys. Chem. B. 2005. Vol. 109. P. 13857–13870.
13. Perrault S., Chan W. // J. Amer. Chem. Soc. 2009. Vol. 131. P. 17042–17043.
14. Суздаев И. П., Суздаев П. И. // Успехи химии. 2001. Т. 70, № 3. С. 203–241.

15. *Бородинова Т. И., Кравец В. Г., Романюк В. Р.* // Журнал нано- та електронної фізики. 2012. Т. 4, № 2. С. 1–8.
16. *Bulusu S., Li X., Wang L., Zeng X.* // Proc. Amer. Nat. Acad. Sci. 2006. Vol. 103. P. 8326–8330.
17. *Thompson D.* // Gold Bull. 1998. Vol. 31, N 4. P. 111–118.
18. *Dick K., Dhanasegaran T., Xhang Z., Meisel D.* // J. Amer. Chem. Soc. 2002. Vol. 124, N 10. P. 2312–2317.
19. *Cortie M.* // Gold 2003: New industrial applications for gold. Vancouver, Canada, 2003. Sept. 28–Oct. 01.
20. *Gimeno M., Laguna A.* // Gold Bull. 2003. Vol. 36, N 3. P. 83–92.
21. *Hakkinen H., Landman U.* // J. Amer. Chem. Soc. 2001. Vol. 123, N 39. P. 9704–9705.
22. *Sierralta N., Rincon L., Almeida R.* // Rev. Mex. Fis. 2003. Vol. 49. P. 164–167.
23. Процессы получения наночастиц и наноматериалов : учебное пособие. – М. : МХТИ, 2008. – 133 с.

Глава 7. Наноструктуры золота

7.1. Синтез и структура

Для устойчивого проявления новых свойств, присущих наночастицам (кластерам), они должны быть организованы в структуры, которые могут быть использованы в электронных устройствах, сенсорах или при синтезе катализаторов с особыми свойствами. Общая класси-

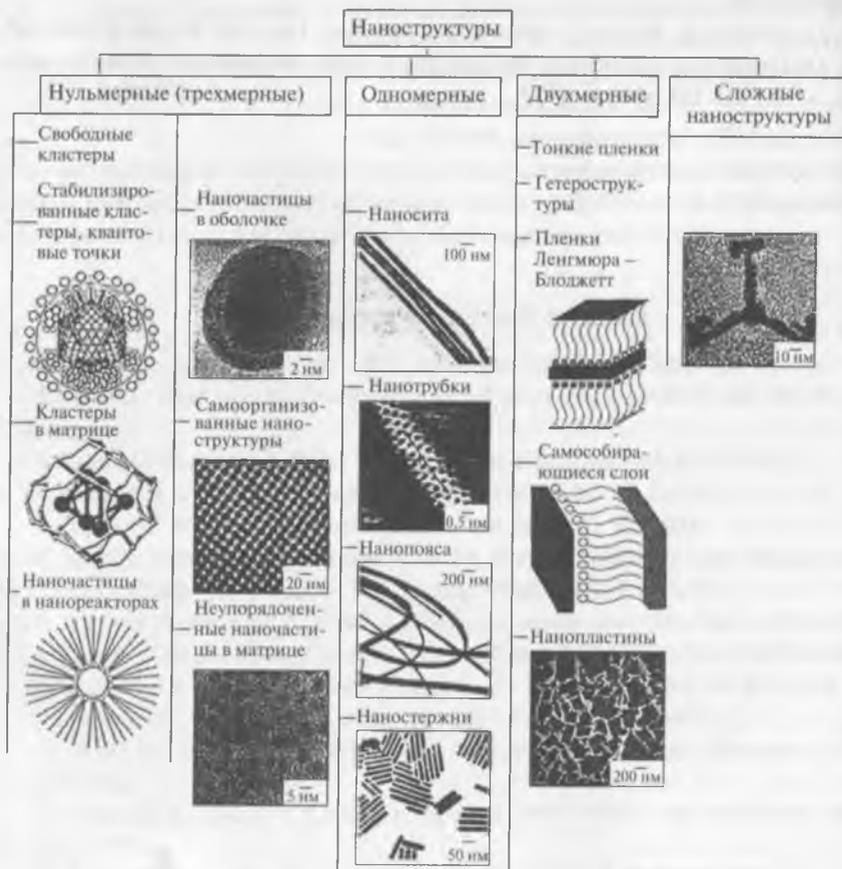


Рис. 7.1. Классификация наноструктур [1]

фикация наноструктур приведена на рис. 7.1 [1].

Применительно к изучению и использованию нанозолота можно выделить такие упорядоченные структуры, как пленки Ленгмюра – Блоджетт, самособирающиеся слои (двухмерные) и кластерные кристаллы (трехмерные).

Упорядоченные (регулярные) наноструктуры, которые получают в виде самоорганизующихся монослоев, предварительно сформированных в коллоидном растворе¹, проявляют особые (коллективные) свойства. Для изучения или практического использования структурированный монослой переносится на твердую подложку или формируется непосредственно на ней.

Одним из основных методов получения однородных моноатомных пленок в водных растворах является метод Ленгмюра – Блоджетт [3].

Ленгмюр открыл способ образования структурированного молекулярного нерастворимого монослоя на поверхности воды (рис. 7.2) и его переноса на твердую подложку посредством ее «протягивания» через жидкость; позже была разработана методика, позволяющая с помощью последовательного нанесения монослоев получать на твердых поверхностях многослойные регулярные структуры (рис. 7.3).

Для получения ленгмюровских пленок прежде всего необходимо, чтобы вещество образовывало стабильные мономолекулярные слои. Этому условию удовлетворяют молекулы, имеющие дифильное строение (в частности, нерастворимые ПАВ), определяющие расположение их полярной части в воде, а углеводородной гидрофобной части – над водой. Так как растворимость дифильных соединений в воде обычно составляет 10^{-6} – 10^{-10} моль/дм³, в объеме жидкости находится лишь малая часть молекул ПАВ.

В водных растворах ПАВ процессы самоорганизации обусловлены общим возрастанием энтропии системы, которое складывается из изменения энтропии дисперсной фазы и дисперсионной среды. Умень-

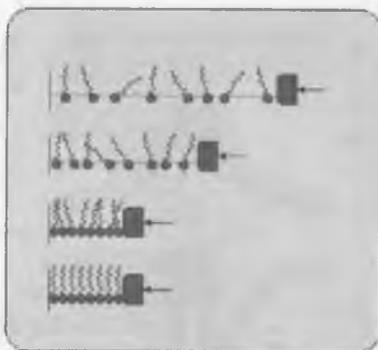


Рис. 7.2. Схема образования структурированного монослоя дифильного органического соединения на поверхности воды с помощью подвижного барьера

¹ Движущими силами процессов «самосборки» в водно-органических растворах являются гидрофобные и электростатические взаимодействия [2].

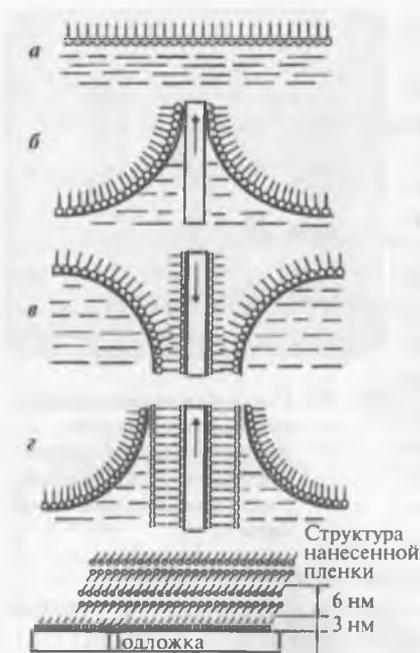


Рис. 7.3. Схема синтеза многослойной лентгмюровской пленки [4]:
 а – структурирование пленки силами поверхностного натяжения;
 б, в, г – нанесение первого, второго и третьего слоев соответственно

форме и являющихся одно-, двух- и трехмерными нанообъектами.

Результатом заполнения поверхности воды ориентированными дифильными молекулами является образование монослоя, физические свойства которого определяются величиной двумерного поверхностного давления. Следствием высокого давления является плотная поверхностная упаковка молекул, монослой находится в конденсированном состоянии и характеризуется малой сжимаемостью. Такое состояние монослоя определяет возможность его переноса на твердую подложку при сохранении физико-химических свойств лентгмюровской пленки, а также получения многослойных структур (см. рис. 7.3).

При получении этим методом металлических наноструктур используют пленку ПАВ на поверхности воды, куда вводят ионы металлов или их комплексы [5].

шение энтропии молекул ПАВ при адсорбции на поверхности раздела водный раствор – воздух и при мицеллообразовании меньше, чем рост энтропии молекул воды, так что общее изменение энтропии системы $dS > 0$.

Поэтому близкие к насыщению слои ПАВ на поверхностях раздела вода – воздух, вода – масло, полярная твердая поверхность – раствор ПАВ могут иметь высокую степень упорядочения. Это реализуется в ориентировании молекул (ионов) ПАВ перпендикулярно к поверхности раздела фаз.

Поскольку система стремится к максимуму энтропии, при достижении критической концентрации мицеллообразования молекулы ПАВ начинают самопроизвольно образовывать ассоциаты. При концентрациях ПАВ, больших критической концентрации мицеллообразования, возможно образование нескольких типов мицелл (рис. 7.4), различающихся по

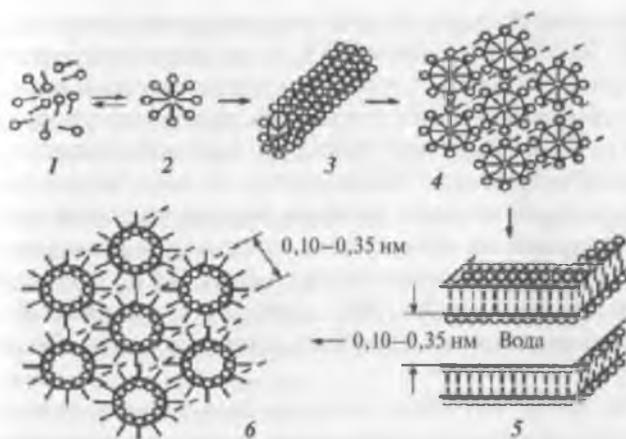


Рис. 7.4. Структуры, возникающие в растворах ПАВ:
 1 – дифильные момеры; 2 – мицелла; 3 – цилиндрическая мицелла; 4 – гексагонально упакованные цилиндрические мицеллы; 5 – ламинарная мицелла; 6 – гексагонально упакованные капли воды в обратной мицелле

Варианты самоорганизации нанокристаллов зависят от ряда факторов: диаметра ядра кластера, природы лиганда, подложки и дисперсионной среды, содержащей исходный золь золота (рис. 7.5). Нанокристаллы, стабилизированные тиолами, после удаления растворителя могут образовать 1D-, 2D- и 3D-структуры.

Монослои, самособранные непосредственно на поверхности подложки (в отличие от слоев, сформированных методом Ленгмюра – Блоджетт), прочнее, легче в изготовлении и могут быть получены из более широкого класса веществ [7].



Рис. 7.5. Варианты жидкофазного синтеза кристаллических нанокластеров и нанокристаллов золота [6]

Если поверхность кристаллического вещества (металла) находится в контакте с водным раствором ПАВ, то молекулы органического соединения взаимодействуют с поверхностными атомами металла, а упорядоченность расположения последних определяет упорядоченность молекул. Эти взаимодействия являются основой процесса формирования самособирающихся наноструктур на металлической подложке, периодичность упаковки которых зависит от соотношения межатомных расстояний на поверхности подложки и размеров молекулы ПАВ. Пример такого взаимодействия между ПАВ (этантиол C_2H_6S) и поверхностью подложки ($Au \{100\}$), в результате которого на поверхности образован регулярный монослой, приведен на рис. 7.6 (см. приложение 5) [7, 8].

Показано [8, 9], что легче всего процесс формирования нанокристаллов золота происходит при наличии лигандов с тиольными группами SH. Наиболее эффективным является додекантиол — $CH_3(CH_2)_{11}SH$; в случае его использования происходят спонтанное формирование коллоидных кристаллов и их сегрегация по размерам [10, 11].

В работе [12] для синтеза слоя или нескольких слоев нанокристаллов золота на твердой подложке наночастицы золота с размером ядра ~ 2 нм стабилизировались додекантиолом, а для образования самоорганизующейся регулярной структуры использована «сшивка» — нонандитиол ($HS-CH_2-C_7H_{14}-CH_3-SH$). Показано, что образование наночастиц золота и защитной оболочки происходит в два этапа, сопровождающихся образованием полимерных соединений; второй этап реализуется в присутствии восстановителя — борогидрида натрия [11, 13]:

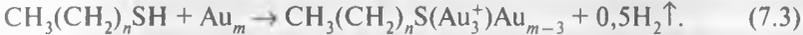


Ориентация молекулы додекантиола, являющейся структурной единицей монослоя, самоорганизующегося на поверхности подложки, показана на рис. 7.7 [14]. Головная тиольная группа SH определяет прочность связи Au—S, алкильная часть молекулы содержит группы $(CH_2)_n$, а терминальная — метильную CH_3 -группу.

Для создания золотой подложки, предназначенной для последующей самосборки на ней, используют испарение золота с поверхности массивного образца с последующей конденсацией на поверхности гладкой подложки. Результатом является образование поликристалли-

ческого слоя золота толщиной от 5 до 300 нм. Внешний атомный слой золота образует локальные области с плоской гексагональной плотноупакованной решеткой, как показано на рис. 7.8 и 7.9.

Активные центры находятся в выемках между триплетами атомов золота (Au_3^+) на поверхности подложки. В процессе адсорбции молекулы алкантиола теряют водород сульфгидрильной группы и заряжаются отрицательно. Это определяет электростатическое взаимодействие и образование тиолата золота на поверхности:



где Au_m – внешний слой золотой пленки, содержащий m атомов. Как видно на рис. 7.9, присоединение алкантиолата к поверхности происходит на одной шестой части участков на плотноупакованном слое золота, и эти участки заполняются регулярным образом. Результатом является образование плотноупакованного слоя тиолата с постоянной решетки, равной $3a_0$, где a_0 – расстояние между атомами Au на поверхности (0,4995 нм).

На рис. 7.10 показано STM-изображение самоорганизующейся сверхрешетки наночастиц золота на пиролитическом графите [15]. Структура получена с помощью осаждения на графите наночастиц

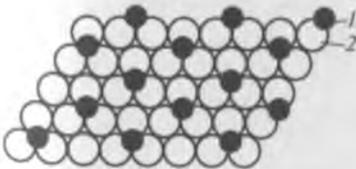


Рис. 7.8. Решетка молекул алкантиолата (1), занимающих 1/6 триплетных положений в решетке плотноупакованных атомов золота (2) [4]



Рис. 7.7. Схема, характеризующая характер ориентации молекулы додекантиола на поверхности подложки

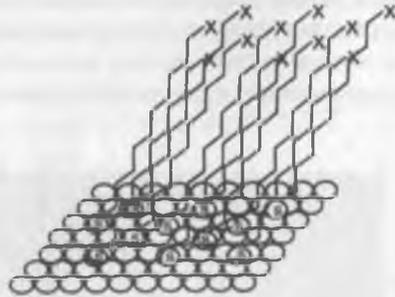


Рис. 7.9. Самосборка монослоя n -алкантиолата на золоте (X – концевые метильные группы) [4]. Концевой атом серы находится в выемке между тремя плотноупакованными атомами золота, как показано на рис. 7.8

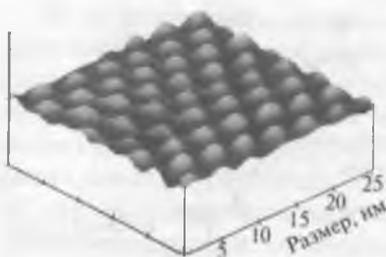


Рис. 7.10. STM-изображение самоорганизующейся сверхрешетки наночастиц золота размером 3,5 нм на графитовой подложке

золота, стабилизированных гексантиолом, с последующей отгонкой растворителя (толуола). Другой тип структуры сверхрешетки — бимодальный (рис. 7.11), здесь калиброванный размер частиц золота, стабилизированных декантиолом, составляет 4,5 и 7,8 нм [15].

7.2. Некоторые свойства наноструктур золота

В результате резкого увеличения у наночастиц отношения площади поверхности к объему значительная часть их атомов принадлежит поверхности. Поэтому масштаб поверхностных химических реакций у металлических наночастиц по сравнению с массивным состоянием проявляется в большей степени. В случае золота разница в свойствах массивного и наносостояний лучше всего видна при изменении температуры плавления и каталитических свойств.

7.2.1. Температура плавления

Известно, что при достижении определенной крупности уменьшение размера наночастиц изменяет их физико-химические свойства, в частности температуру плавления [16–18]. При этом критическом размере кристаллическая структура наночастицы разрушается, переходя в дезорганизованное жидкое состояние. Начальной стадией этого перехода является сохранение твердого ядра частицы и образование на ее поверхности тонкого жидкого слоя. Снижение температуры плавления является следствием изменения энергетического состояния си-

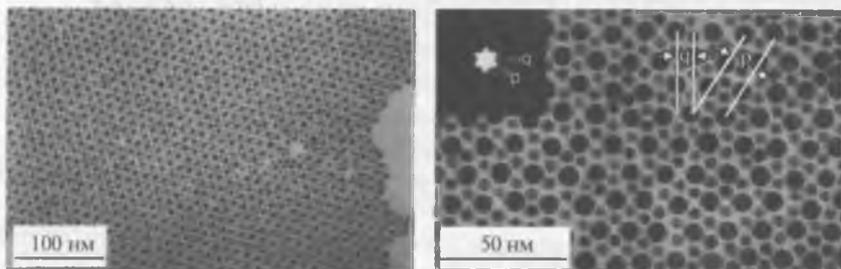


Рис. 7.11. ТЕМ-изображения бимодальной сверхрешетки типа AB_2 на основе наночастиц золота, стабилизированных декантиолом

стемы при взаимодействии жидкой и твердой фаз, что проявляется в снижении межфазного натяжения [19].

Зависимость температуры плавления от размера наночастиц выражается уравнением Гиббса – Томсона:

$$T_{\text{пл}}(r) = T_{\text{пл}}(\infty) \left(1 - \frac{2\sigma_{\text{тв-ж}}}{\Delta H_{\text{пл}} \rho_{\text{тв}} r} \right), \quad (7.4)$$

где $T_{\text{пл}}(r)$ – температура плавления наночастиц радиусом r ; $T_{\text{пл}}(\infty)$ – температура плавления массивного металла; $\sigma_{\text{тв-ж}}$ – межфазное натяжение на границе раздела твердое – жидкость; $\Delta H_{\text{пл}}$ – удельная теплота плавления; $\rho_{\text{тв}}$ – плотность твердого вещества.

Плавление малых частиц с поверхностным жидким слоем сопровождается снижением энергии вследствие уменьшения площади контакта между расплавом и твердой фазой. Если при температуре более низкой, чем равновесная температура плавления, образуется менее термодинамически устойчивая фаза, это определяет рост энергии системы.

Когда твердая частица находится в равновесии с расплавом (справедливо уравнение Гиббса – Томсона), эти два вида энергии взаимно сокращаются. Однако при расплавлении наночастицы отношение площади ее поверхности к объему увеличивается и начинает преобладать энергия, значение которой определяется площадью межфазного контакта. Это определяет снижение или отсутствие энергетического барьера, в результате чего подводимая термическая энергия позволяет расплавлять частицу при температуре ниже «стандартной» [20].

Данные, характеризующие температуры плавления наночастиц золота, приведены на рис. 7.12. Видно, что частицы размером 5 нм (Au_{3600}) могут быть расплавлены при ~ 830 °С, размером 2 нм (Au_{200}) – при 350 °С и размером 1 нм ($\sim \text{Au}_{30}$) – при 200 °С (последнее значение получено экстраполяцией) [12, 21, 22].

С помощью уравнения Гиббса – Томсона можно также определить, начиная с какого размера температура плавления золота будет отличаться от стандартного значения [23].

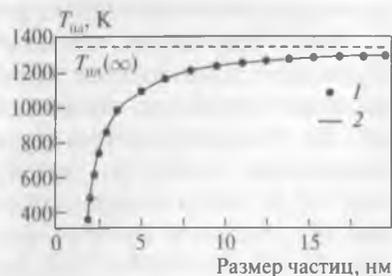


Рис. 7.12. Зависимость температуры плавления золота от размера его частиц:
1 – экспериментальные данные; 2 – расчет по уравнению Гиббса – Томсона

Для золота: $\Delta H_{\text{пл}} = 12,55$ кДж/моль (63,7 Дж/г), $\rho_{\text{ТВ}} = 19,3$ г/см³, $\sigma_{\text{ТВ-ж}} = 0,55$ Н/м ($5,5 \cdot 10^{-5}$ Дж/см²) [24].

Если принять, что разница температур плавления должна составлять 1 % (для золота это ~ 14 °С), то решение неравенства

$$2\sigma_{\text{ТВ-ж}} / (\Delta H_{\text{пл}} \rho_{\text{ТВ}} r) > 0,01 \quad (2 \cdot 5,5 \cdot 10^{-5} / (63,7 \cdot 19,3 \cdot r) > 0,01) \quad (7.5)$$

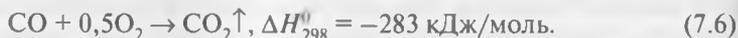
даст значение $r < 89,5$ нм.

Эта оценка, хотя и довольно грубая, коррелирует со значением 100 нм, которое обычно используют, говоря о верхней зоне размеров при классификации наночастиц.

7.2.2. Каталитические свойства

Впервые каталитическая активность золота была установлена еще в 1906 г., когда Боун и Велер использовали золотую фольгу как катализатор реакции получения воды при взаимодействии молекулярных кислорода и водорода [25].

Однако это открытие не было использовано на практике, так как золото в массивном состоянии не проявило каких-либо преимуществ перед другими катализаторами, более дешевыми и доступными. Ситуация изменилась, когда было установлено, что наночастицы золота катализируют реакцию окисления СО кислородом при комнатной температуре [26–28]:



Эта реакция важна как для решения проблемы очистки газов от монооксида углерода, так и для получения водорода при реформинге углеводородов в топливных ячейках [14].

Было определено, что наибольшую каталитическую активность проявляют наночастицы золота размером 2–3 нм, размещенные на оксидной подложке, выполненной из TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, ZnO и др. [29–32]. В основе синтеза таких композитов обычно находится восстановление золота из растворов H[AuCl₄], AuCl₃, K[Au(CN)₂] или Au(CHN₃)₂(C₅H₇O₂) на поверхности подложки с последующей обработкой H₂, отгонкой органического растворителя и/или отжигом при температуре 400–500 °С [33]. Другим способом нанесения является газофазный, позволяющий осаждать на подложку монодисперсные кластеры ионов золота [34].

Показано, что при «водном» синтезе катализатора Au/TiO₂, вероятно наиболее изученного, должен соблюдаться ряд условий, главными из которых являются [35]: определенные концентрация H[AuCl₄] в ис-

ходном растворе, значение pH и температура. В частности, показано, что контролировать значение pH необходимо с учетом реакций ступенчатого гидролиза аниона $[\text{AuCl}_4]^-$:



При низких значениях pH поверхность TiO_2 -подложки заряжена положительно, поэтому осаждение золота на подложку определяется электростатическим взаимодействием с $[\text{AuCl}_4]^-$. Однако большая скорость этого взаимодействия определяет образование крупных частиц золота и проявление ими слабой каталитической активности. При увеличении pH количество осажденного на подложке золота снижается, однако его каталитическая активность растет.

Установлено, что при «водном» синтезе Au/ TiO_2 -катализаторов, предназначенных для окисления CO, основными регулируемыми факторами должны быть температура и конечное значение pH, равное 8,5–9,0 вне зависимости от исходного значения (рис. 7.13) [35, 36]. Влияние pH объясняется тем, что при указанных значениях адсорбируемое соединение золота не содержит во внутренней сфере хлоридных ионов, являющихся химическим «ядом» для реакции окисления CO.

В 2000 г. Бонд и Томпсон предложили модель, в соответствии с которой в системе Au/подложка активными центрами являются координационно не насыщенные атомы Au^{n+} , расположенные на периметрической границе раздела [37]. На рис. 7.14 при-

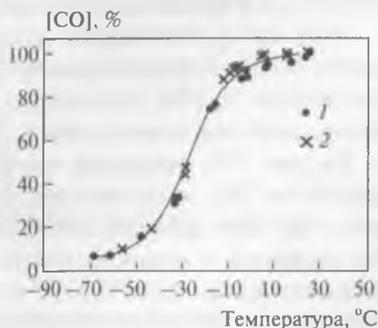


Рис. 7.13. Зависимость конверсии CO в CO_2 от температуры:

1 — 0,47 % Au/ TiO_2 ($\text{pH}_{\text{нач}} = 4$, $\text{pH}_{\text{кон}} = 9$); 2 — 0,55 % Au/ TiO_2 ($\text{pH}_{\text{нач}} = 11$, $\text{pH}_{\text{кон}} = 8,5$)

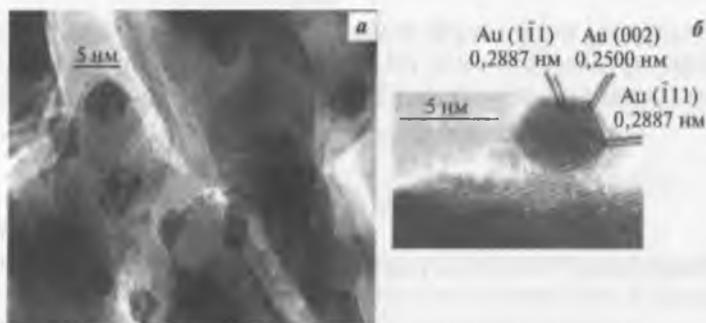


Рис. 7.14. ТЕМ-изображения наночастиц золота на поверхности оксидных подложек: *а* – Fe_2O_3 , размер частиц Au – 2–5 нм; *б* – ZnO , размер частиц Au – 5 нм

ведено изображение поверхности подложек Fe_2O_3 и ZnO с наночастицами золота в форме кубооктаэдра, действующими при окислении CO как активные катализаторы. На рисунке ясно видна граница раздела наночастиц и подложки. Главной проблемой при обсуждении механизма, определяющего каталитическую активность подобных композиций, стала идентификация заряда атомов золота на границе раздела и формы, в которой кислород окисляет CO . В настоящее время наиболее популярной точкой зрения является представление о наличии на периметрической границе золота в виде катиона Au^+ или Au^{3+} и кислорода в виде O_2^- и HO_2^- [37, 38]. Предположено [37], что при катализе окисление CO активируется за счет координации к поверхности наночастиц золота, а O_2 – за счет совместного воздействия поверхности наночастиц и периметра на границе раздела частица – подложка.

Этот синергетический механизм делает катализаторы на основе золота более эффективными по отношению к окислению CO , чем к окислению H_2 [39], что создает предпосылки для коммерциализации водородных топливных ячеек.

На рис. 7.15 показаны изображение нанокристалла золота на поверхности TiO_2 и трехмерная модель этой наночастицы [40]. Установлено, что электронная структура нанокристалла золота определяется его размером и стехиометрией поверхности TiO_2 . Предположено, что каталитическая активность наночастиц золота при окислении CO коррелирует со значением их восстановительного потенциала, которое наиболее значительно при размере частиц ~ 2 нм [40].

На рис. 7.16 приведены данные, характеризующие зависимость активности различных катализаторов от размера наночастиц золота [41]. Расчетом показано, что в случае частиц, имеющих форму усеченного

кубооктаэдра, каталитическая активность коррелирует с относительным числом активных центров на углах структуры (правая ордината). В случае композиции Au/TiO₂ уменьшение диаметра наночастиц с 20 до 2 нм повышает каталитическую активность золота на два порядка.

Известно, что дефекты на оксидных поверхностях играют ключевую роль при зародышеобразовании и росте металлических наночастиц, определяя также их электронные свойства. На рис. 7.17, а (см. приложение 5) приведено изображение поверхности TiO₂, полученное с помощью сканирующей туннельной микроскопии высокого разрешения [42]. Здесь яркие пятна вдоль правильных рядов принадлежат

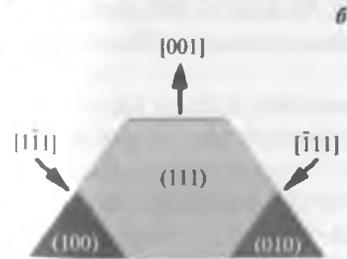
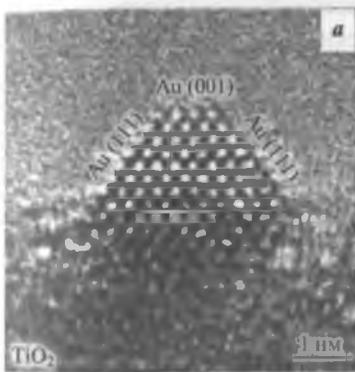


Рис. 7.15. Изображение наночастицы золота диаметром 2 нм на поверхности TiO₂ (а), полученное с помощью электронной микроскопии высокого разрешения, и схематичная трехмерная модель внутренней ориентации нанокристалла (б)

поверхности TiO₂, полученное с помощью сканирующей туннельной микроскопии высокого разрешения [42]. Здесь яркие пятна вдоль правильных рядов принадлежат координационно не насыщенным центрам, содержащим катионы титана. Между правильными рядами на рис. 7.17, а имеются два дополнительных светлых пятна, являющихся поверхностными кислородными вакансиями или дефектами, что обозначено окружностями красного цвета на рис. 7.17, б. Установлено, что около вакансий происходит восстановление Ti⁴⁺ до Ti³⁺ и образование связи Au – Ti.



Рис. 7.16. Зависимость каталитической активности от диаметра наночастиц золота, размещенных на различных оксидных подложках, по отношению к окислению СО при 273 К:
1 – Al₂O₃; 2 – Fe₂O₃; 3 – MgAl₂O₄; 4 – SiO₂; 5 – TiO₂; 6 – уголь

На рис. 7.18 (см. приложение 5) показана энергетическая диаграмма, связывающая свободную энергию композиции Au_7/TiO_2 с химическим потенциалом кислорода [43]; видно, что наиболее устойчивыми состояниями являются системы с одним водородным атомом, связанным с одним «мостиковым» атомом кислорода и двумя кислородными атомами на периферической границе раздела золото – подложка.

Определено, что, несмотря на окисление кластеров золота в системе Au/TiO_2 , они остаются каталитически активными (см. рис. 7.18) [43]. На этом рисунке показано, что начиная от наиболее термодинамически стабильного состояния в системе Au_7/TiO_2 (линия $H + 2O$) каждая реакционная стадия остается сильно экзотермичной и характеризуется умеренным значением энергетического барьера.

Предположено, что обнаруженное в настоящее время селективное окисление малых кластеров золота свойственно и большим кластерам, и наночастицам [43].

На рис. 7.19 (см. приложение 5) изображена схема, в соответствии с которой золото окисляется, образуя кольцо «активного оксида» вдоль периметрической границы золото – подложка.

Библиографический список

1. Третьяков Ю. Д., Лукашин А. В., Елисеев А. А. // Успехи химии. 2004. Т. 73, № 9. С. 974–998.
2. Халатур П. Г. // Соросовский образовательный журнал. 2001. Т. 7, № 4. С. 36–43.
3. Ковальчук М. В. и др. // Природа. 2003. Т. 72, № 12. С. 45–48.
4. Хмельницкий И. К. Нанохимические компоненты. – СПб.: Изд-во ГЭТУ–ЛЭТИ, 2011. – 218 с.
5. Суздалев И. П., Суздалев П. И. // Успехи химии. 2001. Т. 70, № 3. С. 203–241.
6. The chemistry of nanomaterials / ed. C. N. R. Rao, A. Muller, A. K. Cheetham Vol. 1. – New York: John Wiley & Sons, 2006. P. 62.
7. Reed M., Zhou C., Muller C. et al. // Science. 1997. Vol. 278. P. 252–254.
8. Reed M. // MRS Bull. 2001. Vol. 26, N 2. P. 113–120.
9. Ролдугин В. И. // Успехи химии. 2000. Т. 69, № 10. С. 899–922.
10. Lee T. Electronic properties of Au nanoclusters: Ph. D. Thesis. – Indianapolis: Purdue University, 2000. – 210 p.
11. Сергеев Г. Б. // Успехи химии. 2001. Т. 70, № 10. С. 915–933.
12. Maue M., Luo J., Han L. et al. // Gold Bull. 2003. Vol. 36, N 3. P. 75–82, 102.
13. Chen S., Templeton A., Murray R. // Langmuir. 2000. Vol. 16. P. 3543–3547.
14. Меретуков М. А. Золото: химия, минералогия, металлургия. – М.: Руда и Металлы, 2008. – 528 с.

15. *Brust M., Kiely C.* // Coll. Surf. A. 2002. Vol. 202. P. 175–186.
16. *Lai S., Carlsson J., Allen L.* // Appl. Phys. Lett. 1998. Vol. 72. P. 1098–1100.
17. *Hansen K.* // Z. Phys. 1960. B. 157. S. 523–553.
18. *Buffat P., Borel J.* // Phys. Rev. A. 1976. Vol. 13. P. 2287–2298.
19. *Федоров А. В., Шульгин А. В.* // Физика горения и взрыва. 2011. Т. 47, № 2. С. 23–29.
20. *Cooper S., Nicholson C., Liu J.* // J. Chem. Phys. 2008. Vol. 129. N 12. P. 15.
21. *Cortie M.* // Gold 2003: New industrial applications for gold. – Vancouver, 2003. Sept. 28 – Oct. 01.
22. *Dick K., Dhanasegaran T., Xhang Z., Meisel D.* // J. Amer. Chem. Soc. 2002. Vol. 124. P. 2312–2317.
23. *Еремин В. В.* Нанохимия и нанотехнология. Лекции 1–4. – М. : Педагогический университет «Первое сентября», 2009. – 92 с.
24. *Рабинович В. А., Хавин З. Я.* Краткий химический справочник. – 3-е изд. – Л. : Химия, 1991. – 432 с.
25. *Bone W., Wheeler R.* // Trans. Royal Chem. Soc. A. 1906. Vol. 206. P. 1.
26. *Haruta M., Kobayashi T., Sano H., Yamada N.* // Chem. Lett. 1987. Vol. 2. P. 405–408.
27. *Hutchings G.* // Gold Bull. 1996. Vol. 29, N 4. P. 123–130.
28. *Levenspiel O.* Chemical reaction engineering. – 3rd ed. – New York : John Wiley & Sons, 1999. – 688 p.
29. *Schmid G., Corain B.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2003. N 17. P. 3081–3098.
30. *Bond G., Thompson D.* // Cat. Rev.-Sci. Eng. 1999. Vol. 41. P. 319–388.
31. *Valden M., Lai X., Goodman D.* // Science. 1998. Vol. 281. P. 1647–1650.
32. *Bollinger M., Vannice M.* // Appl. Catal. B. 1996. Vol. 8. P. 417–443.
33. *Fierro-Gonzalez J., Guzman J., Gates B.* // Topics Catal. 2007. Vol. 44, N 1/2. P. 103–114.
34. *Sanchez A., Abbet S., Heiz U. et al.* // J. Phys. Chem. A. 1999. Vol. 103. P. 9573–9578.
35. *Moreau F., Bond G., Taylor A.* // J. Catal. 2005. Vol. 231. P. 105–114.
36. *Hashmi A., Hutchings G.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2006. Vol. 45. P. 7896–7936.
37. *Bond G., Thompson D.* // Gold Bull. 2000. Vol. 33, N 3. P. 41–52.
38. *Thompson D.* // Topics Catal. 2006. Vol. 38, N 4. P. 231–240.
39. *Grisel R., Westrate K., Gluhoi A., Niewenhuis B.* // Gold Bull. 2002. Vol. 35, N 2. P. 39–45.
40. *Okazaki K., Ichikawa S., Maeda Y. et al.* // Appl. Catal. A. 2005. Vol. 291. P. 45–54.
41. *Janssens T., Clausen B., Hvolbaek B. et al.* // Topics Catal. 2007. Vol. 44, N 1/2. P. 15–26.
42. *Chen M., Goodman D.* // Ibid. P. 41–47.
43. *Wang J., Hammer B.* // Ibid. P. 49–56.

Глава 8. От наногеохимии и наноминералогии к нанометаллургии золота

8.1. Общие положения

В неразрывной цепи геология – горная добыча – металлургия химические превращения сопровождают золото в первом и третьем звеньях, кроме того, отходы металлургического производства часто подвергаются тем же изменениям, что и породы при рудообразовании.

Такие разделы геологии, как геохимия и минералогия, в качестве научной основы используют те же положения общей и физической химии, что и теоретическая металлургия. Применительно к золоту общими для геохимии и гидрометаллургии являются физико-химические основы многих процессов (растворения, осаждения, восстановления, адсорбции-десорбции, образования и разрушения коллоидов, возникновения «невидимого» золота и др.), а также аналитические методы и оборудование при изучении различных объектов.

В связи с этим представляется важным использование металлургами «достижений» природы при образовании месторождений золота, расшифрованных геологами – исследователями, наиболее близко контактирующими с природными минеральными объектами в течение длительного периода наблюдения, анализа и обобщения результатов. Характерные особенности рудо- и минералообразования в случае золота являются природной «подсказкой» для реализации и оптимизации обогатительных и гидрометаллургических процессов.

Такие научные направления, как наногеохимия, нано- и биоминералогия, позволяют не только уточнять генезис месторождений и оценивать новые золотосодержащие объекты с точки зрения геологии, но и выбирать оптимальные технологические решения при металлургической переработке упорных руд [1–4].

В геологических системах вследствие высокой химической активности природные наночастицы играют уникальную роль при переносе и отложении элементов. Наночастицы металлов, оксидов, сульфидов и силикатов обнаружены в различных природных образованиях, как низкотемпературных (почвы, осадки, аэрозоли), так и высокотемпературных (металлсодержащие сульфидные руды) [5, 6].

Частицы наноразмера присутствуют на ранней стадии кристаллизации пород всех геологических формаций. Природные процессы, определяющие изменения температуры, давления¹, реакции среды и фугитивности кислорода, приводят к концентрированию металлов и в итоге – к образованию рудных месторождений. Примерами высокотемпературных геохимических реакций, в ходе которых могут генерироваться нанокристаллы, являются: нуклеация из расплавов, осаждение из возгонов, ликвация внутри минералов (высаливание) и реакции между минералами.

Появление и концентрирование наночастиц в природных условиях вызываются также геохимическими процессами, определяющими высокую степень пересыщения элементов и их соединений в растворах, что приводит к образованию многочисленных зародышей кристаллов. Такое пересыщение может быть следствием химических или биохимических процессов.

При неорганическом «синтезе» наночастиц высокая степень пересыщения может достигаться [8]:

- при истечении флюидов² из придонных гидротермальных кратеров в холодные океанские воды;
- в зонах, где кислые растворы смешиваются с водой, имеющей нейтральное значение pH;
- в зонах смешивания подземных вод и флюидов;
- при испарении почвенных водных растворов.

В «критической зоне», включающей атмосферу, гидросферу и верхние горизонты земной коры, происходили и происходят изменения веществ в масштабах короткого (по геологическим меркам) времени. Так как в этой зоне непрерывно и активно протекают различные химические реакции, то в присутствии воды твердые вещества постоянно образуются и распадаются. Связь процессов вулканизма, седиментации и выветривания определяет глобальный геохимический цикл наночастиц, напоминающий цикл углерода [9].

Смешивание флюидов, проникающих через рудное тело, с околоповерхностными холодными водными потоками, насыщенными кислородом, определяет быстрое осаждение наночастиц соединений железа: гидроксидов (ферригидрит, маггемит и др.), оксидов (гематит,

¹ В природных условиях минеральные наночастицы могут образовываться за счет изменения напряженно-деформированного состояния скальных пород, например, в условиях сжатия [7].

² Флюидами называют жидкие и газообразные легкоподвижные компоненты магмы или насыщенные газами растворы, циркулирующие в земных глубинах.

магнетит) и оксигидроксидов (гетит и др.). Эти соединения играли и играют важную роль в реализации поверхностных биохимических процессов вследствие их повсеместной распространенности, способности к нуклеации или выделению на поверхности других минералов, высокой химической, сорбционной и редокс-активности.

Другими поверхностными нанофазами, участвующими в геохимических превращениях золота, являются оксиды и гидроксиды марганца и алюминия, а также глинистые минералы.

Так как рост всех кристаллов начинается с частиц очень малого размера, сочетание низких температур, характерных для поверхности Земли, и малой растворимости частиц могло привести к прекращению роста и «замораживанию» размера наночастиц [10]. Поэтому они могли существовать в окружающей среде длительный период времени и при определенных условиях перемещаться. Эта миграция наночастиц определялась такими процессами, как растворение, осаждение, рост кристаллов и перенос с водными растворами.

При высоких температурах, когда скорость укрупнения растущих минеральных зерен значительна, а вещество изолировано от влияния биохимических процессов, наносостояние минералов может быть менее выражено [11], хотя значимыми остаются процессы нуклеации и роста нанозерен в изверженных и метаморфических породах и образования межзеренных нанопленок. При более низких температурах, характерных для условий гидротермальных процессов, взаимодействия наномасштаба могли определить преобразование ряда минералов [4]. Температуры окружающей среды, характерные для гипергенных условий, определили наличие наночастиц в продуктах выветривания и почвообразования, а также в составе подземных и поверхностных вод. Реакции, происходящие при химическом выветривании в результате контакта порообразующих минералов с водой и воздухом, освобождают ионы, которые могут повторно выделяться из раствора в составе наночастиц глинистых минералов, различных оксидов, гидроксидов и фосфатов. Наиболее естественным способом образования наночастиц в водной среде, характерной для гипергенных условий, является связывание ионов с умеренной растворимостью с помощью неорганических и биохимических процессов. Такие частицы, как правило, сорбционно активны по отношению к ионам металлов, в том числе золота.

Первые исследования, определившие возможное влияние наносостояния минералов на характер геохимических процессов, были, вероятно, проведены Стобером и Арнольдом [12] и Ленгмюром [13]. В их

работах было продемонстрировано увеличение растворимости сверхтонких минеральных частиц по сравнению с частицами более крупного размера. Это явление позже было описано модифицированным уравнением Кельвина, связывающим растворимость вещества со свободной энергией поверхности и размером зерна [4]:

$$S/S_0 = \exp(2\gamma\bar{U}/RTr), \quad (8.1)$$

где S — растворимость зерен, моль/кг H_2O ; r — радиус зерен, м; S_0 — растворимость массивного образца; γ — свободная поверхностная энергия, мДж/м²; \bar{U} — молярный объем, м³/моль; R — газовая постоянная, мДж/(моль·К); T — температура, К.

Из данного уравнения видно, что при уменьшении размера зерна его растворимость экспоненциально растет относительно измеренной растворимости «реперного» зерна (начиная с достижения размера которого растворимость не увеличивается).

На рис. 8.1 приведена зависимость, построенная с использованием уравнения (8.1) для такого химически инертного минерала, как кварц. Видно, что по сравнению с массивным состоянием растворимость частиц размером 1 нм выше на три порядка [4].

В случае природного синтеза минералов, происходившего на наноуровне, могли дополнительно действовать квантово-размерные эффекты, сильно изменяющие физические и химические свойства как элементов, так и их соединений [15–17].

Отмечено, что наночастицы в природных условиях в ряде случаев являются катализаторами химических реакций, что может быть использовано в разработке новых систем гетерогенного катализа [18].

Свойства, характерные для наносостояния, могут проявлять как изолированные частицы, так и окруженные водной или твердой фазой. В частности, показано [19], что структура и реакционная способность наночастиц, находящихся в жидкой среде, зависит не только от их размера, но и от природы окружающих молекул. Поэтому наличие наночастиц и их свойства в природных водных растворах (поверхностных, подзем-

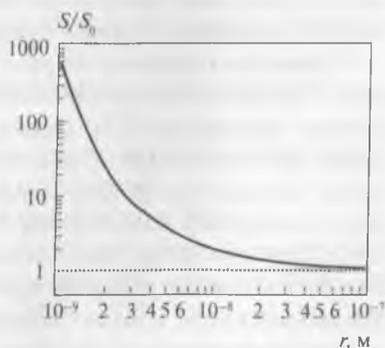


Рис. 8.1. Зависимость относительной растворимости кварца в воде от условного радиуса частиц ($\bar{U} = 22,68 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, $\gamma = 350$ мДж/м² [14], $T = 298$ К)

ных, гео- и гидротермальных) могут частично определяться взаимодействием частица – среда [20, 21].

В случае, если «матрицей», окружающей наночастицу, являются неорганические соединения (минералы) или органическое вещество (при биоминерализации), взаимодействие между частицей и матрицей может стабилизировать либо дестабилизировать частицу. Наиболее важным параметром является межфазная энергия, в основе которой лежит электростатическое взаимодействие на границе раздела наночастица – твердая матрица [20].

Почва является комплексным образованием, содержащим вещества неорганического, органического и биохимического происхождения. Крупную фракцию почвы составляют обломки породы и гравий, корни растений и другие компоненты наносов. Более мелкие минеральные зерна, включения органического вещества и микроорганизмы образуют фракцию промежуточного размера. Наиболее мелкие частицы наноразмера образованы глинами, оксидами железа и другими минералами. Наночастицы часто гетерогенны из-за покрытий, образованных другими минералами и веществами органического происхождения. Такие «композиты» имеют пористую структуру и гидратированы. Просачивание воды через почвенный слой определяет миграцию как растворенных соединений, так и наночастиц. Высокие значения удельной поверхности наночастиц обуславливают их химическую активность в биологических процессах и в реакциях с компонентами живой и неживой природы.

В образовании частиц наноразмера могут также принимать участие микроорганизмы, используя энергию метаболизма для осаждения металлов с помощью редокс-реакций.

Нанопоры повсеместно распространены в геологических образованиях, они могут занимать до 90 % от общей пористости породообразующих минералов [17]. Предположено, что наноканалы в пористой структуре минералов играют роль геохимического барьера, обеспечивая концентрирование элементов, содержащихся в водных флюидах в следовых количествах [17]. Подобная структура обнаружена в руде месторождения Чангкен в южном Китае, где золото в основном находится в нанотрещинах кристаллов кварца или вдоль границ, разделяющих кварц и иллит. Такое распределение металла указывает на то, что нанопористый «барьер» мог определить локальное обогащение минералов породы золотом [17].

Для растворов, заключенных в нанопорах в составе пород и минералов, характерно резкое изменение свойств, что проявляется, в частности, в повышении способности к комплексообразованию, сорбции и

осаждению. Структура воды в нанопорах значительно изменяется за счет перекрывания двойного электрического слоя – это проявляется в значительном уменьшении диэлектрической постоянной [22] и увеличении вязкости [23, 24]. Изменение диэлектрической постоянной воды влияет на энергию сольватации ионов, что сказывается на многих геохимических процессах, определяющих образование рудных месторождений в гипергенных и гипогенных условиях [17, 25]. Стесненные условия, в которых находятся водные пленки в порах наноразмера, определяют увеличение брэнстедовской кислотности, поэтому молекулы воды более подвержены диссоциации, выделяя в раствор протон [22]. При уменьшении размера нанопор способность к зародышеобразованию снижается, а порог пересыщения увеличивается [26]. Вычисления показали, что при уменьшении размера пор до 10 нм значения коэффициентов адсорбции ионов из порового раствора более чем на два порядка превышают значения, полученные при адсорбции в свободных (нестесненных) условиях [22]. Эти эффекты могли определить концентрирование ряда элементов в нанопорах [17], а также образование «невидимого» золота и его «консервирование» в течение геологических периодов [27].

Свойствами, описанными выше, обладает и нанослой воды, образующийся при сближении бактериальной клетки и минеральной поверхности [28]. Вместе с тем нанопоры обычно слишком малы для проникновения микроорганизмов – это снижает их способность к биорастворению различных минералов и пород [17].

Среди природных процессов с участием наночастиц, которые могут иметь технологическое значение, следует учитывать:

- гетерогенное наноосаждение на границе раздела вода – минерал в почвах [29];
- образование в водных растворах полиядерных комплексов и нанокластеров [30];
- сорбцию металлов на наноминералах в результате взаимодействия с кислыми рудничными водами и стоками [4];
- образование природных магнитных наночастиц [31];
- взаимодействие между минералами и бактериями, происходящее на молекулярном уровне и сопровождающееся обменом электронами между живыми и неживыми системами [32].

8.2. Природный синтез и формы существования нанозолота

В первичных рудах, сформированных за счет гидротермальной активности, «невидимое» золото, как правило, ассоциировано с сульфид-

ными минералами. Наличие «невидимого» золота является характерной особенностью карлинских и аналогичных типов руд [33, 34]. Во вторичных месторождениях, особенно образовавшихся за счет гипергенного обогащения (месторождения выветривания на латеритной основе), «невидимое» золото в основном связано с оксигидроксидами железа. «Носителями» такого золота в рудах первичных месторождений являются мышьяковистый пирит $\text{Fe}(\text{As}, \text{S})_2$, арсенопирит, пирротин, реальгар, халькопирит, галенит, сульфотеллуриды и сульфоселениды висмута, сульфосоли, марказит, силикатные и глинистые минералы и др. [33–38].

Главными химическими формами, в которых золото присутствует в гидротермальных флюидах, являются $[\text{Au}(\text{HS})_2]^-$ и $[\text{AuCl}_4]^-$ [39].

Предположено [40], что в рудах карлинского типа процесс рудообразования мог происходить за счет смешения флюидов, обогащенных H_2S (экстрагирующих золото в виде $[\text{Au}(\text{HS})_2]^-$), с кислыми водами и железом (II) в составе породообразующих минералов. Это взаимодействие определяет одновременное образование пирита и осаждение золота:

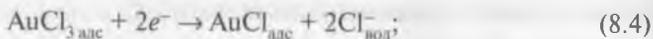
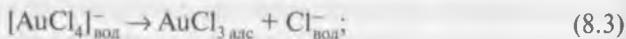


Предложены два возможных механизма образования наночастиц золота в составе мышьяковистого пирита [41]:

– в процессе кристаллизации оболочки мышьяковистого пирита за счет превышения предела растворимости в нем золота (0,5 % (мас.) Au при 10,0 % (мас.) As);

– за счет выделения из метастабильной фазы (мышьяковистый пирит) при изменении температуры и давления или использования процессов, сопровождающихся передачей энергии. При этом выделение элементного золота будет происходить на участках с его высоким содержанием, в то время как на других (обедненных) участках золото останется в структурно связанном состоянии.

В случае, если в гидротермальных растворах золото присутствовало в виде $[\text{AuCl}_4]^-$, процесс образования наночастиц в составе минералов являлся многостадийным [42]:



В соответствии с этим механизмом взаимодействия электроны, необходимые для восстановления золота, поступают за счет реакции (8.5), которая способствует разрушению пирита и окислению железа.

Наличие «невидимого» золота зафиксировано в минералах, относящихся к большой группе халькогенидов висмута (халькогенидами являются сульфиды, селениды и теллуриды).

Генетическая связь золота с теллуридами висмута определяется образованием полупроводникового состояния p -типа на границе раздела халькоген – халькоген, что способствует «улавливанию» золота из флюидов поверхностью минералов и возникновению центров нуклеации наночастиц [36].

В случае слабосульфидированных систем роль халькогенидов висмута в качестве «носителей» золота может быть такой же важной, как роль мышьяковистого пирита в таких сульфидных месторождениях, как карлинские. Показано, что содержание золота в теллуридах и сульфосолях висмута может достигать нескольких тысяч граммов на тонну, причем большая часть золота присутствует в виде дискретных наночастиц [36].

«Невидимое» золото в латеритных месторождениях выветривания образуется в результате двух процессов, действующих порознь или одновременно, – адсорбции на окисленных минералах железа и ферролиза [43]. Ферролиз определяет восстановление иона Au^{3+} ионом Fe^{2+} , входящим в состав обводненной породы или почвы, и образование оксигидроксида железа:



В данном случае внедрение «невидимого» золота в кристаллическую решетку может определяться тем, что золото, адсорбированное и восстановленное на поверхности уже сформированного зерна окисленного минерала, покрывается слоями осадка оксигидроксида железа.

В природных условиях золото, аккумулированное растениями в листьях и стеблях, может присутствовать в виде дискретных наночастиц чистого металла [44]. Это наблюдение было сделано, когда ростки полевой люцерны (*Alfalfa*), выращенные на обогащенном хлоридом золота (320 мг Au/кг) агаре, были проанализированы с использованием рентгеновской абсорбционной спектроскопии (EXAFS¹) и просвечивающей электронной микроскопии. Установлено, что в растительной ткани золото присутствовало в виде отдельных наночастиц (2–20 нм) и их агломератов (20–40 нм). На рис. 8.2, а показан коллектив нано-

¹ EXAFS – extended X-ray absorption fine structure.

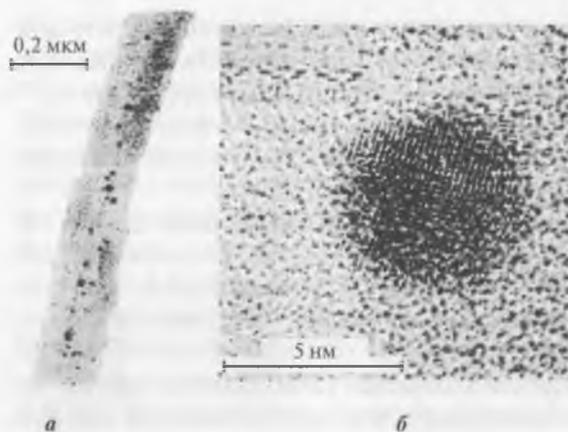


Рис. 8.2. ТЕМ-изображения наночастиц золота в *Alfalfa* с низким (*а*) и высоким (*б*) разрешением

частиц золота (темные точки), а на рис. 8.2, *б* — отдельная частица [44]. На первом рисунке видно, что зародышеобразование внутри растений происходит в локальных зонах, а также то, что существует активный перенос золота от корней к стеблям — видно равномерное распределение частиц по объему растения.

Частицы золота размером ~4 нм, «выращенные» внутри растения, имеют икосаэдрическую структуру, оптимальную для малых кластеров. В частицах Au (0) размером до 6–10 нм и в коалесцировавших частицах выявлена *fcc*-симметрия, а при размерах от 15 до 200 нм проявились такие формы нанокристаллов золота, как декаэдр и тетраэдр [45].

В условиях верхних слоев земной коры в диапазоне температур 150–200 °С существуют микроорганизмы, способные образовывать или растворять наночастицы. Способность некоторых микроорганизмов участвовать в редокс-реакциях в ряде случаев приводит к снижению растворимости ионов и образованию осадков наноразмера.

Различные типы микроорганизмов способны осаждать золото из растворов, где оно находится в составе хлоридного комплекса $[\text{AuCl}_4]^-$ [46]. Среди них железовосстанавливающие бактерии [47, 48] и археи [48], грибковые культуры [49, 50] и актиномицеты [51, 52].

Показано, что мезофильные бактерии *Shewanella algae* (при 25–30 °С) и гипертермофильные археи *Pyrobaculum islandicum* (активные при 100 °С) способны осаждать наночастицы золота в области pH = 2–7 [44].

Бактерии *S. algae* катализируют активирование молекулярного водорода, являющегося донором электронов:



Поэтому клетки данных бактерий способны «поставлять» электроны для реакции



Суммарную реакцию можно записать в виде:



Как видно на рис. 8.3 [46], осаждение золота бактериями *S. algae* при $\text{pH} = 7$ происходит внутриклеточно с образованием в периплазме биогенных наночастиц размером 10–20 нм. В случае кислых растворов ($\text{pH} = 2,8$) часть золота осаждается на внешней поверхности бактериальных клеток, образуя монокристаллы размером 100–200 нм, а при увеличении pH до 2,0 внутри клеток осаждаются частицы золота размером ~20 нм, а вне клеток — ~350 нм.

В рудах «невидимое» золото может присутствовать в трех формах: в виде твердого раствора, дискретных частиц коллоидного размера и в поверхностно связанном состоянии [53].

Золото в виде твердого раствора входит в кристаллическую структуру сульфидных минералов на атомном уровне. Твердые растворы золота характерны для арсенопирита, в котором их содержание достигает 1,7 % (мас.).

Коллоидное золото, представленное дискретными субмикронными включениями, образовалось в результате высаливания из твердого раствора или за счет адсорбции соединений золота на внутренней поверхности минералов. Эта форма состояния золота может также образоваться при окислительном обжиге и в результате автоклавной или биологической обработки руды.

Образование поверхностной формы нанозолота может определяться адсорбцией, восстановлением, осаждением и ионным обменом. Примером является золото, адсорбированное поверхностью частиц природного органического углерода. В гипергенных условиях наличие поверхностного нанозолота зафиксировано для кварца, гетита, оксигидроксидов железа и марганца, глинистых и вторичных медных минералов (дигенита и халькозина).

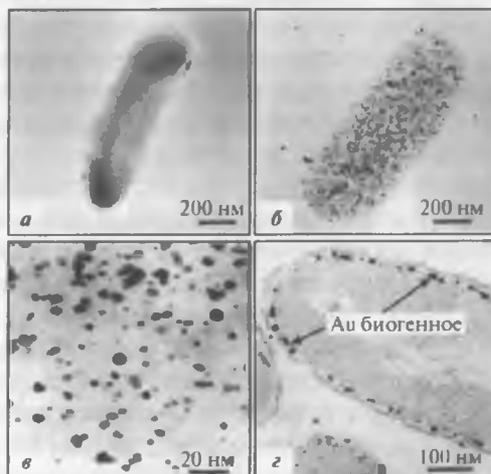


Рис. 8.3. ТЕМ-изображение бактериальных клеток *S. Algae* до (а) и после контакта (б–г) с водным раствором $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ (1 ммоль/дм^3) при $\text{pH} = 7$

Для обнаружения этих отличий в состоянии нанозолота применяют микронзондовую технику, дополняемую сканированием и автоматизированным анализом изображения.

Среди них можно отметить: электронный микронзонд, сканирующую электронную микроскопию (SEM), просвечивающую электронную микроскопию (ТЕМ, HRTEM), мессбауэровскую спектроскопию, протонный (PIXE), ионный (SIMS) и лазерный (TOF-LIMS) микронзонды и авторадиографию. Для идентификации форм нахождения золота в рудных объектах использование этой техники дополняется диагностическим выщелачиванием, основанным на последовательном селективном растворении золотосодержащих минералов [54].

8.3. Нанозолото в технологии переработки руд

Наносостояние вещества характерно для тонкого и сверхтонкого измельчения, процессов кристаллизации, обжига, возгонки, выпаривания, конденсации и др. Таким образом, наличие наноразмерных частиц или структур можно ожидать во всех случаях, когда технологический процесс сопровождается изменением химического и/или фазового состояния вещества, т. е. при переходах: твердое – жидкость, твердое – газ, жидкость – газ, жидкость – жидкость. В случае гидрометаллургических технологий можно отметить все основные операции технологических схем [55].

Так как в основе гидрометаллургии находятся последовательно реализуемые химические превращения, можно допустить, что основные принципы нового направления – наногидрометаллургии уже заложены в нанохимии, используются или проходят проверку на объектах этой науки [56]. Если принять это допущение, то становится оправданной постановка задачи, заключающейся в определении условий образования и изучении свойств наночастиц в металлургических процессах с целью их практического использования. В химико-металлургическом смысле использование различия свойств на атомно-молекулярном уровне, например кластеров, может позволить эффективно разделять металлы [55].

При оценке возможного влияния наночастиц золота на показатели минералогических оценок и металлургических операций следует учитывать некоторые принципиальные положения.

Во-первых, содержание нанозолота значительно в рудах, характерных для месторождений карлинского и черносланцевого типов, имеющих важное промышленное значение. Это золото необходимо аналитически диагностировать с учетом его связи с вмещающими минералами.

Во-вторых, необходимо оценивать поведение «исходного» нанозолота в ходе химико-металлургических операций, подбирая методы

и технологические режимы, оптимальные для его извлечения. Установлено, что потери золота субмикроскопического размера в составе пирита, арсенопирита и других сульфидных и окисленных минералов сопутствуют гравитационному и флотационному обогащению, обжиговому и автоклавному окислению, цианированию и сорбции (угольной и ионообменной) [53].

В-третьих, необходимо считаться с возможностью образования нанозолота при реализации различных операций данного технологического процесса [57]. При этом следует учитывать такие «новые» физико-химические свойства золота, как температуры плавления и кипения, реакционная способность и устойчивость. В-четвертых, при реализации некоторых технологических операций может происходить переход части «невидимого» золота из одной формы в другую или в видимое состояние. Такими операциями являются: взрывная отпалка руды, механохимическая обработка, окислительный обжиг и др. Показано, в частности, что высокоэнергетическое измельчение арсенопирита изменяет параметры кристаллической решетки минерала и вызывает выделение элементного золота на участках с его высоким содержанием, в то время как на более бедных участках золото остается в структурно связанном состоянии [58]. Еще одним примером является самопроизвольный переход золота из «невидимого» в видимое состояние, зафиксированный в порах активного угля [59]. При изучении отвалов одного из канадских месторождений определено, что в поровом пространстве отвала происходило разложение цианидного комплекса золота с последующим образованием цианат-, нитрат-ионов и коллоидного золота вследствие его восстановления железом (II) [60].

Библиографический список

1. Weidler P., Nuesch R. // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2004. Vol. 68, N 11. Suppl. 1. P. 99.
2. Рундквист Д. В. // Вестник ОГГГГН РАН. 2000. Т.11, № 1.
3. Матер. X съезда Российского минералогического общества «Минералогия во всем пространстве сего слова». 5–8 октября 2004. – СПб., 2004. – 451 с.
4. Hochella M. // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2002. Vol. 203. P. 593–605.
5. Reich M., Utsunomiya S., Kesler S. et al. // *Geology*. 2006. Vol. 34. P. 1033–1036
6. Hochella M., Moore J., Putnis J. et al. // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2005. Vol. 69. P. 1651–1663.
7. Трубецкой К. Н. и др. // Вестник РАН. 2006. Т. 76, № 4. С. 318–322.
8. Banfield J., Zhang H. *Nanoparticles and the environment* / ed. J. Banfield, A. Navrotsky. – Washington : Miner. Soc. Amer., 2001. P. 1–58.

9. *Navrotsky A.* Dekker encyclopedia of nanoscience and nanotechnology / ed. J. Schwarz, C. Contescu, K. Putvera. – London : Taylor and Francis, 2004. P. 1147–1156.
10. *Gilbert B., Banfield J.* // Rev. Mineral. Geochem. 2005. Vol. 59. P. 109–155.
11. *Hochella M.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 2002. Vol. 66. P. 735–743.
12. *Stober W., Arnold M.* // Coll. Polym. Sci. 1961. Vol. 174. P. 20–27.
13. *Langmuir D.* // Amer. J. Sci. 1971. Vol. 271. P. 147–156.
14. *Parks G.* // Rev. Mineral. 1990. Vol. 23. P. 133–175.
15. *Eggleston C., Calas G., Hough R.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 2004. Vol. 68, N 11. Suppl. 1. P. 99.
16. *Rickard D., Morse J., Luther G.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 2004. Vol. 68, N 11. Suppl. 1. P. 222.
17. *Wang Y., Bryan C., Xu H., Gao H.* // Geology. 2003. Vol. 31. P. 387–390.
18. *Hochella M., Moore J., Golla U., Putnis A.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1999. Vol. 63. P. 3395–3406.
19. *Zhang H., Gilbert B., Huang F., Banfield J.* // Nature. 2003. Vol. 424. P. 1025–1029.
20. *Saunders J.* // Geology. 1990. Vol. 18. P. 757–760.
21. *Becker U., Reich M., Biswas S.* Nanoparticle – host interactions in natural systems // EMU Notes In Mineralogy. Vol. 8. Nanoscopic approaches in Earth and planetary sciences / ed. F. Brenker, G. Jordan. – Munich, 2007. Aug. 12–17.
22. *Sposito G., Prost R.* // Chem. Rev. 1982. Vol. 82. P. 553–573.
23. *Low P.* // Soil Sci. 1979. Vol. 43. P. 651–658.
24. *Дерягин Б. В., Чураев Н. В., Овчаренко Ф. Д.* и др. Вода в дисперсных системах. – М. : Химия, 1989. – 288 с.
25. *Xu H., Chen T., Wang Y.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 2005. Vol. 69, Suppl. 1. P. A522.
26. *Putnis A., Prieto M., Fernandes-Diaz L.* // Geol. Mag. 1995. Vol. 132. P. 1–13.
27. *Wang Y., Bryan C., Xu H.* et al. // Coll. Interface Sci. 2002. Vol. 254. P. 23–30.
28. *Nanda K., Maisels A., Kruis F.* et al. // Phys. Rev. Lett. 2003. Vol. 91, N 10. Ch. 106102 (1–4).
29. *Scheidegger A., Sparks D.* // Soil Sci. 1996. Vol. 161. P. 813–831.
30. *Casey W., Phillips B., Furrer G.* // Rev. Mineral. Geochem. 2001. Vol. 44. P. 167–190.
31. *Rancourt D.* // Rev. Mineral. Geochem. 2001. Vol. 44. P. 217–292.
32. *Lower S., Hochella M., Beveridge T.* // Science. 2001. Vol. 292. P. 1360–1363.
33. *Henley K.* // Miner. Eng. 1989. Vol. 2, N 4. P. 459–470.
34. *Henley K.* // Proc. Int. Conf. «Extractive metallurgy of gold and base metals». – Kalgoorlie, Aus. 1992. Oct. 26–28. P. 177–194.
35. *Vaughan J., Kyin A.* // Miner. Mag. 2004. Vol. 68. P. 255–277.
36. *Ciobanu C., Cook N., Pring A.* et al. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2009. Vol. 73. P. 1970–1999.

37. Моисеенко В. Г., Моисеенко Н. В., Сафронов П. П. // Докл. РАН. 2010. Т. 435, № 4. С. 527–530.
38. Моисеенко В. Г., Кузнецова И. В. // Докл. РАН. 2010. Т. 430, № 3. С. 377–381.
39. Меретуков М. А. Золото: химия, минералогия, металлургия. — М.: Руда и Металлы, 2008. — 528 с.
40. Константинов М. М. // Руды и металлы. 2000. № 1. С. 70–76.
41. Palenik S., Utsunomija S., Reich M. et al. // Amer. Miner. 2004. Vol. 89. P. 1359–1366.
42. Mycroft J., Bancroft G., McIntyre N., Lorimer J. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1995. Vol. 59. P. 3351–3365.
43. Heasman D., Sherman D., Ragnarsdottir K. // Amer. Miner. 2003. Vol. 88. P. 725–738.
44. Gardea-Torresdey J., Parsons J., Gomez E. et al. // NanoLetters. 2002. Vol. 2. P. 397–401.
45. Gardea-Torresdey J., Tiemann K., Gamez G. et al. // J. Nanopart. Res. 1999. Vol. 1. P. 397–404.
46. Konishi Y., Tsukiyama T., Tachimi T. // Electrochim. Acta. 2007. Vol. 53. P. 186–192.
47. Konishi Y., Tsukiyama T., Ohno K. et al. // Hydrometallurgy. 2006. Vol. 81. P. 24–29.
48. Kashefi K., Tor J., Nevin K., Lovley D. // Appl. Environ. Microbiol. 2001. Vol. 67. P. 3275–3279.
49. Mukherjee P., Senapati S., Mandal D. et al. // ChemBioChem. 2002. Vol. 3. P. 461–463.
50. Mukherjee P., Ahmad A., Mandal D. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2001. Vol. 40. P. 3585–3588.
51. Ahmad A., Senapati S., Khan M. et al. // Nanotechnology. 2003. Vol. 14. P. 824–828.
52. Ahmad A., Senapati S., Khan M. et al. // Langmuir. 2003. Vol. 19. P. 3550–3553.
53. Захаров Б. А., Меретуков М. А. Золото: упорные руды. — М.: Руда и Металлы, 2013. — 452 с.
54. Lorenzen L., Tumility J. // Miner. Eng. 1992. Vol. 5. P. 503–512.
55. Меретуков М. А., Воробьев А. Г. // Обогащение руд. 2005. № 1. С. 45–48.
56. Меретуков М. А. // Цветные металлы. 2005. № 9. С. 19–24.
57. Меретуков М. А. // Там же. С. 24–29.
58. Aulmore M., Lincoln F. // J. Alloys Comp. 1996. Vol. 242. P. 22–34.
59. Joralemon P. // Econ. Geol. 1951. Vol. 46, N 8. P. 267–310.
60. Leuborne M., Goodfellow W., Boyle D., Hall G. // Appl. Geochem. 2000. Vol. 15. P. 629–646.

Часть III. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДОВ КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД И КОНЦЕНТРАТОВ

Глава 9. Окислительный обжиг сульфидных минералов

Для подготовки золотосодержащих упорных руд, в основном пиритных и арсенопиритных, к цианированию обычным является применение окислительного обжига, автоклавного или биологического окисления. Считается, что для двух первых высокотемпературных систем можно использовать три термодинамических правила [1]:

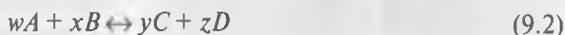
- общая энергия системы остается постоянной;
- все самопроизвольно протекающие процессы без внешнего воздействия термодинамически необратимы;
- энтропия твердого чистого вещества, представленного совершенным кристаллом, при нулевой абсолютной температуре также равна нулю.

Равновесное состояние системы, а также направление и степень его изменения определяются двумя главными факторами [2]. Первый реализуется в уменьшении потенциальной энергии H (энтальпии) по отношению к окружающей среде. Вторым фактором, действующим противоположно, является стремление системы к дезорганизации. При абсолютном нуле единственным является влияние первого фактора ($T\Delta S = 0$). Однако при подъеме температуры баланс сдвигается в сторону второго фактора (растет энтропия) с его преобладающим влиянием при высоких температурах. Обычные химико-металлургические процессы протекают в зоне между этими крайними состояниями.

Термодинамической функцией, учитывающей значения энтальпии и энтропии и широко используемой при оценке гидromеталлургических процессов, является свободная энергия Гиббса ΔG , которая в равновесном состоянии системы равна нулю. Другими словами, ΔG является комплексной функцией двух параметров: энтальпии, стремящейся упорядочить систему, и тенденции к увеличению беспорядка (ΔS) [3]:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (9.1)$$

Химическое равновесие характеризует такое состояние реакции, когда отсутствуют дальнейшие изменения состояния ионных или молекулярных соединений. Для реакции



это состояние характеризуется равновесной константой K [4]:

$$K = \{(a_C)^y (a_D)^z\} / \{(a_A)^w (a_B)^x\}, \quad (9.3)$$

где a – активности реагентов, а показатели степени соответствуют стехиометрическим коэффициентам. Чем больше значение K , тем выше тенденция реакции к смещению вправо – в сторону образования продуктов C и D . Изменения, происшедшие в системе в результате химического взаимодействия, определяют новое равновесие, где $\Delta G = 0$:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K. \quad (9.4)$$

Это соотношение справедливо для большинства реакций, реализуемых в гидрометаллургии золота при нормальных условиях – температуре, давлении и активности компонентов. Однако в случае повышенных температур и давлений такие термодинамические константы, как энтальпия, энтропия или свободная энергия Гиббса, для пирометаллургических температурных режимов редко имеют экспериментальное обоснование, хотя известны попытки определения этих констант при 300 °С с помощью экстраполяции [5].

При оценке кинетических характеристик высокотемпературных систем следует учитывать, что модельные системы предполагают взаимодействие двух фаз (твердой и газовой) при окислительном обжиге и трех (добавляется водная фаза) – при автоклавном окислении. Однако в реальных условиях обжига наличие в руде легкоплавких соединений или их образование при перегревах вызывают появление третьей – жидкой фазы.

К массообменным процессам в системах газ – твердое и газ – твердое – жидкость, т. е. к таким процессам, как окислительный обжиг и автоклавное окислительное выщелачивание сульфидных минералов, применима кинетическая модель сжимающейся сферы [6–9].

В частности, для процесса окислительного обжига (рис. 9.1) при использовании этой кинетической модели принимают ограничения [8]:

- все обжигаемые частицы имеют одинаковый размер;
- исходная твердая частица с начальным радиусом r_0 не имеет пористости;

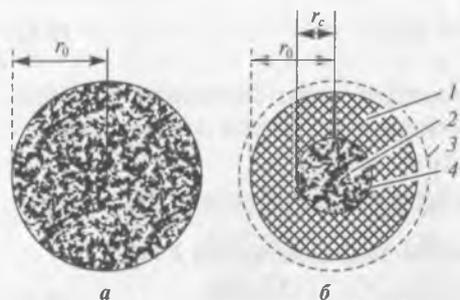


Рис. 9.1. Исходная сферическая частица твердого вещества радиусом r_0 (а) и частица радиусом r_c после окислительного обжига в течение времени t (б): 1 — огарок; 2 — остаток ядра; 3 — внешний слой газа; 4 — кислород

— значение r_0 в течение обжига не изменяется;

— в результате взаимодействия частицы с кислородом образуется пористый слой огарка с переменной толщиной $r_0 - r_c$, где r_c — радиус непрореагировавшего ядра;

Общая скорость обжига может определяться либо скоростью химической реакции на поверхности твердой частицы, либо скоростью диффузии через слой газа вокруг частицы или через слой огарка.

В случае медленной химической реакции значение общей (кажущейся) константы скорости k определяется соотношением

$$kt = 1 - (1 - x)^{1/3}, \quad (9.5)$$

где x — фракция прореагировавшего вещества; t — время. Кажущаяся константа скорости может быть определена из соотношения

$$k = k_s C_A / r_0 \rho, \quad (9.6)$$

где k_s — константа скорости реакции; C_A — концентрация переносимого вещества A в газовой фазе; ρ — плотность исходного вещества.

При диффузионном лимитировании скорости процесса обжига кинетическое уравнение имеет другой вид:

$$kt = 1 - 2/3x - (1 - x)^{2/3}, \quad (9.7)$$

а значение кажущейся константы скорости равно:

$$k = 2D_A C_A / r_0 \rho, \quad (9.8)$$

где D_A — коэффициент диффузии вещества A через пористый слой огарка или через внешнюю газовую пленку.

В случае применения модели сжимающейся сферы к трехфазной системе жидкость — твердое — газ в уравнениях, приведенных выше, используются значения концентраций и коэффициентов диффузии в жидкой (водной) фазе.

Кондиционирование упорных пиритных или арсенопиритных золото-содержащих руд (концентратов) может осуществляться в двух вари-

антах: при наличии (окислительный обжиг) и в отсутствие (пиролиз [10]) воздуха. В зависимости от минералогического и химического состава руды температура обжига может составлять 550–720 °С [11].

Данные, характеризующие фазовую стабильность систем Fe – S – O, As – S – O и As – Fe – S – O, в виде диаграмм Келлога [12] приведены на рис. 9.2–9.4 [4, 13].

При обжиге сульфидных золотосодержащих руд или концентратов химические реакции определяют удаление сульфидной серы, монооксида и диоксида углерода (продуктов окисления органического углерода), а также воды, как продукта дегидратации руды.

Частицы с высоким содержанием серы и/или мышьяка подвергаются сильным тепловым воздействиям за счет экзотермических реакций — это определяет образование легкоплавких эвтектик [4]. Так как расплавленные частицы капсулируют золото, делая его нецианируемым, огарок в ряде случаев приходится доизмельчать.

Наличие природного органического углерода в рудах создает проблемы при обжиге, так как высокая температура, необходимая для выжигания углерода, приводит к спеканию; в результате огарок имеет малую пористость [4, 10].

Обжиг элементарного углерода соответствует реакциям:

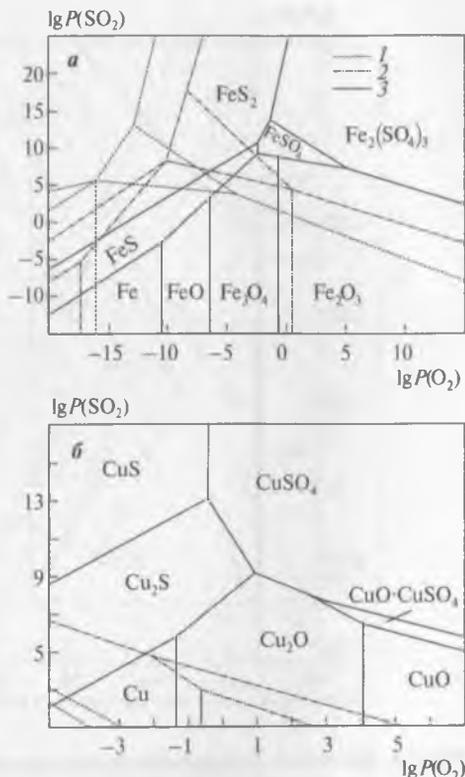


Рис. 9.2. Фазовые диаграммы $\lg P(\text{SO}_2) - \lg P(\text{O}_2)$ для систем Fe – S – O (а) и Cu – S – O (б) при температурах обжига, К: 1 – 723; 2 – 873; 3 – 1273

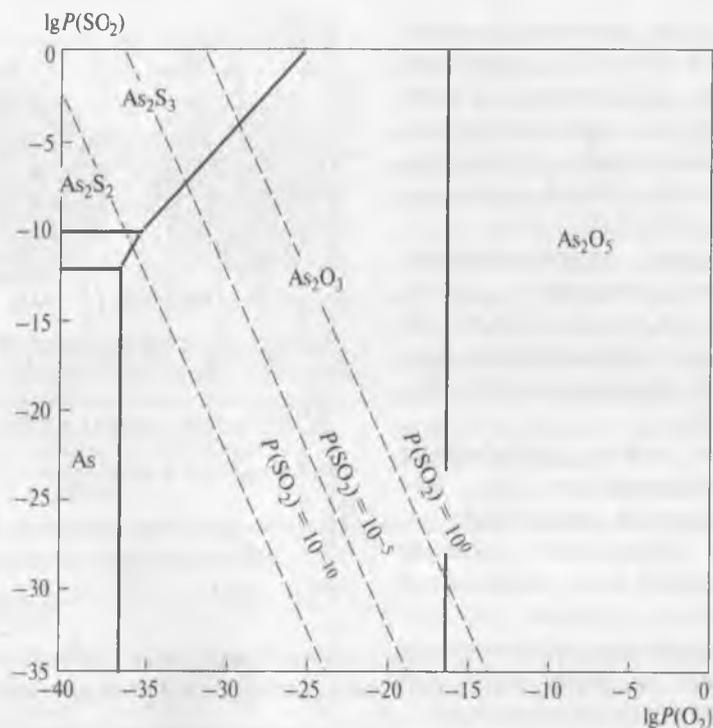
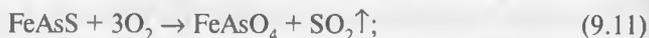


Рис. 9.3. Диаграмма фазового равновесия для системы As – S – O при 230 °С.
P – парциальное давление, атм

Степень окисления органического углерода при обжиге составляет 80–90 %, а угля или дизельного масла (используемых как топливо) – 99,5–100 % [15].

Окисление таких мышьяковистых минералов, как арсенопирит, реальгар и аурипигмент, сопровождается образованием в огарке арсената железа или оксида мышьяка (V)¹:



Наличие в руде пирита также определяет образование ортоарсената железа:

¹ Помимо оксида мышьяка (V) при обжиге выделяется летучий и более токсичный оксид мышьяка (III).

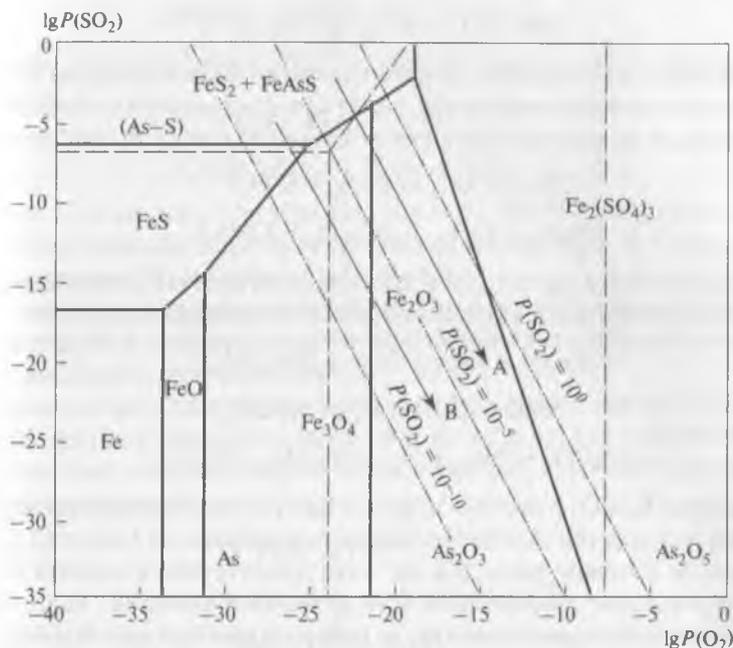
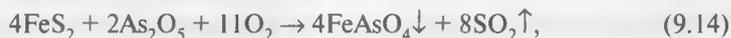


Рис. 9.4. Диаграмма фазового равновесия для системы As – Fe – S – O при 400 °С.

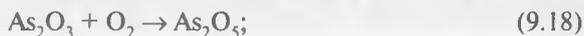
P – парциальное давление, атм



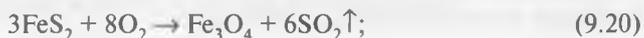
а в условиях пиролиза возможно твердофазное взаимодействие [16]:



В окислительной обстановке обжиг арсенопирита имеет ступенчатый характер:

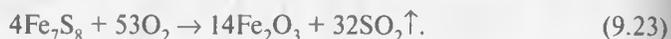


Обжиг пирита обычно проводят при 650–700 °С, в результате при окислительных условиях (низкое содержание SO_2 в отходящих газах) образуются магнетит и затем гематит (по реакции (9.17)):

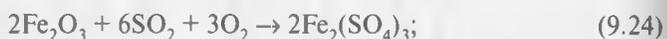




При восстановительных условиях (газовая фаза обогащена SO_2) разложение и частичное окисление пирита сопровождаются образованием пирротина, большая часть которого затем окисляется до гематита:



Образующийся в результате этих реакций диоксид серы реагирует с гематитом, известью и карбонатами (если они имеются в руде):



Наличие CaCO_3 в составе шихты обжига увеличивает потребление энергии, так как его экзотермическое разложение на CaO и CO_2 изменяет состав газовой фазы. Кроме того, присутствие кальцита определяет образование сульфидов и/или сульфатов кальция. Если пириту сопутствуют теллуриды золота, то они разлагаются при температурах выше 450°C [17]:



Фазовая диаграмма Келлога для системы $\text{Cu} - \text{S} - \text{O}$ приведена на рис. 9.2, б [18].

Основными реакциями при окислительном обжиге халькопирита являются [18]:



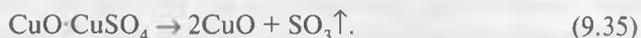
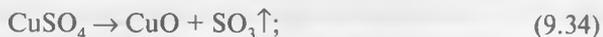
При температурах $500-550^\circ\text{C}$ образуются сульфат и смешанный оксосульфат меди $\text{CuO}\cdot\text{CuSO}_4$, а также сульфат железа (II):



При дальнейшем подъеме температуры до 615°C начинается окислительно-восстановительный процесс:



а при температурах свыше 750 °С – диссоциация сульфата и оксосульфата меди:



Было установлено, что при температуре 500 °С поверхность образующегося борнита Cu_5FeS_4 покрывается слоем Fe_2O_3 и CuSO_4 , а при 700 °С – слоем CuO и $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CuFe}_2\text{O}_4$ [18].

Эти оксидные пленки имеют плотную структуру, поэтому скорость окислительного обжига лимитируется скоростью диффузии кислорода или диоксида серы через них [19].

Одним из осложнений, сопровождающих обжиг, может стать образование летучих хлоридов золота [20]. Если руда или используемая в процессе вода содержат растворимые хлориды, это может определить протекание реакций:



Образующийся летучий димерный хлорид золота (I) легко пересаживается вне обжигового агрегата.

Для объяснения поведения золота при окислительном обжиге пирита и арсенопирита, сопровождающегося превращением «невидимого» золота в видимое, предложены теории, основанные на миграции золота к поверхности раздела жидких мышьяка и серы или к низкоэнергетическим центрам за счет твердофазной диффузии [21].

Однако эти теории не учитывают изменения, происходящие в нанометровом диапазоне размеров вещества, когда у твердой частицы поверхностных атомов больше чем объемных [10]. Для золота это проявляется в резком снижении температуры плавления (вплоть до 200 °С при размере наночастиц ~1 нм [22–24]). Поэтому в температурном интервале, характерном для обжига, дискретные частицы коллоидного золота расплавляются и быстро коалесцируют, образуя более крупные частицы в конденсированном состоянии (так как температура их плавления значительно выше) [4, 17]. Для золота, находящегося в составе сульфидного минерала в химически связанном состоянии, первым этапом изменений, происходящих при повышении температуры, является «высаливание» с образованием наночастиц элементного золота.

Движущей силой процесса слияния наночастиц золота при их плавлении является уменьшение свободной энергии системы за счет сокращения общей площади поверхности, т. е. увеличения размера частиц [25]. Экзотермичность этого процесса, обусловленная значительным увеличением температуры внутри наночастицы, является определяющей для скорости коалесценции (она повышается на несколько порядков [25]).

Недоизвлечение золота из огарков при последующем цианировании (содержание золота в хвостах может превышать 20 г/т) определяется рядом причин [21]:

- наличием физически недоступных малых (<0,3 мкм) зерен золота в поровом пространстве оксидов железа;
- наличием больших (>5 мкм) зерен золота, покрытых оксидными пленками;
- наличием закрытых частиц золота в рудо- и породообразующих минералах, не претерпевших изменений при обжиге;
- образованием шлакоподобных структур;
- химическим и электрохимическим пассивированием поверхности золотин;
- образованием сплавов сульфидных минералов с кварцем эвтектического состава;
- наличием природного углерода, не полностью выгоревшего при обжиге.

Библиографический список

1. *Glastone S., Lewis D.* Elements of physical chemistry. – London : MacMillan, 1965.
2. *Schaufelberger F.* // J. Metals. 1956. Vol. 8. P. 695–704.
3. *Thomas K.* Advances in gold ore processing / ed. M. Adams. – Amsterdam : Elsevier, 2005. P. 346–369.
4. *Marsden J., House I.* The chemistry of gold extraction. – New York : Ellis Horwood, 1993. – 597 p.
5. *Derry R.* // Miner. Sci. Eng. 1972. Vol. 4, N 1. P. 3–24.
6. *Yagi S., Kunii D.* // Proc. 5th Int. Symp. on Combustion. – New York : Reinhold, 1955. P. 231–244.
7. *Yagi S., Kunii D.* // Chem. Eng. Japan. 1955. Vol. 19. P. 500–509.
8. *Gbor P., Jia C.* // Chem. Eng. Sci. 2004. Vol. 59. P. 1979–1987.
9. *Carrillo-Pedroza F., Soria-Aguilar M., Salinas-Rodriguez E.* et al. // Recent researches in metallurgical engineering – from extraction to forming / ed. M. Nusheh. – Riseka : InTech, 2012. P. 25–42.

10. *Меретуков М. А.* Золото: химия, минералогия, металлургия. — М. : Руда и Металлы, 2008. — 528 с.
11. *Hammerschmidt J., Guntner J., Kerstins B.* Advances in gold ore processing / ed. M. Adams. — Amsterdam : Elsevier, 2005. P. 433–453.
12. *Kellogg H., Basu S.* // Trans. AIME. 1960. Vol. 218. P. 70–81.
13. *Zivkovic Z., Mitevska N., Savovic V.* // Thermochim. Acta. 1996. Vol. 282/283. P. 121–130.
14. *Kelebek S., Nanthakumar B., Katsabanis P.* // Can. Metall. Quart. 2007. Vol. 46, N 3. P. 279–284.
15. *Thomas K., Cole A.* Developments in mineral processing / ed. M. Adams. — Amsterdam : Elsevier, 2005. Vol. 15. P. 403–431.
16. *Chakraborti N., Lynch D.* // Metall. Trans. B. 1983. Vol. 14B. P. 239–251.
17. *Захаров Б. А., Меретуков М. А.* Золото: упорные руды. — М. : Руда и Металлы, 2013. — 452 с.
18. *Sokic M., Ilic I., Zivkovic D., Vuckovic N.* // Metalurgija. 2008. Vol. 47, N 2. P. 109–113.
19. *Rosenquist T.* Principles of extractive metallurgy. — Trondheim : Tapir Acad. Press., 2004. P. 215–227.
20. *Dunn G., Chamberlain A.* // Chem. Austr. 1997. March. P. 15–18.
21. *Swash P., Ellis P.* // Proc. Int. Conf. «Gold 100». Vol. 2. Extractive metallurgy of gold / ed. C. Fivaz. — Johannesburg : SAIMM, 1986. P. 235–257.
22. *Bond G.* // Gold Bull. 2001. Vol. 34, N 4. P. 117–119.
23. *Dick K., Dhanasekaran T., Zhang Z., Meisel D.* // J. Amer. Chem. Soc. 2002. Vol. 124, N 10. P. 2312–2317.
24. *Nanda K.* // Eur. J. Phys. 1998. Vol. 19. P. 471–472.
25. *Maye M., Luo J., Han L.* et al. // Gold Bull. 2003. Vol. 36, N 3. P. 75–82, 102.

Глава 10. Автоклавное окислительное вскрытие

Автоклавная обработка золотосодержащих руд и концентратов основана на окислении сульфидных минералов, таких как пирит, марказит, халькопирит, арсенопирит и др., в условиях повышенных температур и давлений. При переработке сульфидных руд автоклавное окисление позволяет получать продукты, практически не содержащие сульфидной серы, результатом является освобождение золота и подавление химической активности минералов.

В трехфазной системе, характерной для автоклавного окисления, общая скорость взаимодействия с минералами может определяться скоростью:

- транспортной стадии при массопереносе кислорода из газовой фазы в водную;
- массопередачи растворенных реагентов в водной фазе к границе раздела жидкость — твердое;
- реакции на границе раздела твердой и водной фаз;
- транспортной стадии при отводе продуктов от реакционной зоны.

В большинстве случаев при увеличении температуры скорость химической реакции значительно возрастает; согласно эмпирическому правилу, каждые 10° подъема температуры сопровождаются ростом удельной скорости растворения в 2–4 раза [1], значения энергии активации реакций составляют порядка 50 кДж/моль. В случае, если общая скорость процесса лимитируется диффузией, влияние температуры значительно меньше и значения энергии активации при взаимодействии составляют ~ 20 кДж/моль. В этом случае значимыми факторами, влияющими на скорость, являются парциальное давление газа и интенсивность перемешивания. В табл. 10.1 приведены значения энергии активации, характерные для некоторых гидрометаллургических процессов при извлечении золота из руд [2]. Отличительной чертой процесса автоклавного окисления сульфидов являются реакции, имеющие порядок 0,5, в то время как большинство других реакций, используемых в гидрометаллургии золота, имеют первый порядок.

При отсутствии окислителя и в атмосферных условиях большинство сульфидных минералов и пирит медленно взаимодействуют с водными растворами электролитов в широком диапазоне значений pH.

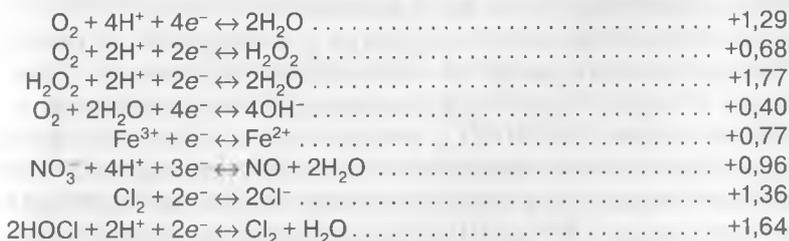
Таблица 10.1

Энергия активации для некоторых процессов, используемых при переработке золотосодержащих руд

Процесс	E_a , кДж/моль	Лимитирующая стадия
Осаждение цинком	13–16	Диффузия $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$
Угольная сорбция в порах	11–16	Диффузия $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$
Окисление сульфидов кислородом (при высоких температурах)	30–70	Массопередача O_2 или скорость реакции

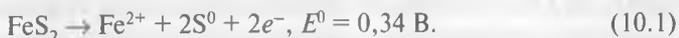
Ситуация изменяется при увеличении окислительно-восстановительного потенциала раствора, когда используются такие окислители, как газообразные кислород, хлор и азотная кислота. Другими значимыми факторами являются температура и давление. При оптимизированных $Eh - pH$ условиях частицы большинства сульфидных минералов размером 45–75 мкм могут быть полностью окислены в интервале времени от 25–40 мин до 2–3 ч для кислых систем и в течение 2–4,5 ч – для щелочных [3].

Стандартные потенциалы (E^0 , В) редокс-реакций, используемых при окислении сульфидных минералов [3]:



Следует учитывать, что окислительные реакции, результатом которых является удаление серы, сопровождаются значительным уменьшением объема обрабатываемого минерала, достигающим, %: 27 для халькопирита; 35 для сфалерита и аурипигмента; 40 для арсенопирита; 45 для халькозина; 50 для галенита и реальгара [3].

Пирит (FeS_2), относительно устойчивый в воде, при $pH < 6$ может окисляться, образуя элементную серу и Fe (II):

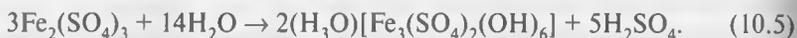


В окислительных условиях и при $pH < 1,5$ железо (II) окисляется:



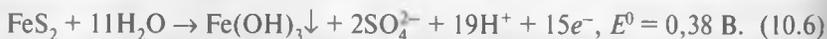
По отношению к воздействию такого сильного окислителя, как Fe (III), пирит обычно инертен, однако реакция окисления может катализироваться в присутствии Cu (II) и активного угля.

В случае образования сульфата железа (III) он подвергается гидролизу, степень которого зависит от состояния раствора (концентраций Fe^{3+} , H_2SO_4 и температуры):



Так как в процессе окисления и последующего гидролиза образовавшихся продуктов выделяется кислота, при автоклавном окислении в заметных количествах могут образоваться осадки, содержащие Fe (III): гидроксид, гематит, гидроксосульфат и ярозиты.

В околонейтральных и щелочных растворах пирит окисляется, образуя гидроксид железа (III):



При удалении гидратной воды происходит трансформация: $\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{FeOOH}$ (гетит) $\rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ (гематит).

В условиях автоклавного окисления в зависимости от температуры можно получить разные железосодержащие продукты. При температуре 180–190 °С до 60–95 % железа (III) переосаждается в виде гидроксосульфата $[\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4]$, который плохо сгущается и фильтруется при последующих операциях. В диапазоне температур 200–220 °С основными продуктами являются ярозит $(\text{H}_3\text{O})[\text{Fe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и его производные $M[\text{Fe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2]$, где $M - \text{Ag}^+, 0,5\text{Pb}^{2+}$. Наконец, при температуре свыше 225 °С основным продуктом окисления железа (III) является гематит Fe_2O_3 .

В результате ярозиты могут содержать значительные количества серебра, не извлекаемого при последующем цианировании. Поэтому после операции автоклавного окисления сульфидов проводят кондиционирование пульпы, обрабатывая ее известью при 80–95 °С, переводя железо (III) в гидроксид, связывая сульфат-ион в составе гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и освобождая таким образом ионы серебра (I).

Другой особенностью является возможность образования сульфида водорода при восстановлении пирита:



При наличии в руде или концентрате карбонатов, например кальцита, можно проводить предварительную обработку материала серной кислотой или вести процесс автоклавного окисления в щелочной среде. В последнем случае окисление сопровождается образованием гематита¹ [2]:



В случае кислотной обработки растворенный кислород способен при нормальных условиях окислить некоторые сульфидные минералы, такие как пирротин и марказит.

Пирит существует в двух кристаллических формах – фрамбоидальной и кубической, вторая является более упорной по отношению к окислительному разложению.

Марказит (FeS_2) имеет одинаковый с пиритом химический состав, однако другую структуру, что определяет большую (примерно в два раза) способность к окислению в одинаковых условиях. Оба этих минерала проявляют аномалию – увеличение объема в результате окисления, что пассивирует их поверхность и дополнительно блокирует золото.

Пирротин (Fe_{1-x}S) значительно менее устойчив, чем пирит, и, подобно марказиту, может быть окислен за счет предварительной проудвки пульпы воздухом. В кислых (уравнение (10.8)) и щелочных (уравнение (10.9)) растворах пирротин окисляется, подобно пириту:



Арсенопирит менее устойчив к окислению, чем пирит. В кислых растворах процесс автоклавного окислительного разложения этого минерала начинается с реакции

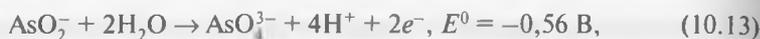


В менее кислых и щелочных растворах реакция (10.11) приобретает вид:



При дальнейшем окислении образовавшийся в ходе реакций (10.11) и (10.12) ион метаарсената (III) преобразуется в ион ортоарсената (V):

¹ Эта реакция являлась основой щелочного автоклавного процесса, использовавшегося на заводе «Меркьюр» (США) до того момента, пока производство не закрылось из-за отработки сырьевого ресурса [2]. В настоящее время щелочное окисление сульфидных концентратов используется на одном из предприятий компании «Бэррик Голд» в штате Невада.



а железо (II) – в соответствующее соединение железа (III). В кислой среде при взаимодействии ионов Fe^{3+} и AsO_4^{3-} образуется малорастворимое соединение $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, формула которого соответствует природному минералу скородиту. Минимальная растворимость этого соединения отмечена при $\text{pH} = 5,0-5,5$.

Реальгар (AsS) и *аурипигмент* (As_2S_3) в кислых растворах более устойчивы, чем арсенопирит, разлагаются с образованием элементарной серы, однако в щелочных растворах эти минералы крайне неустойчивы к окислению¹.

Халькопирит в кислой среде в присутствии окислителя и при $\text{pH} < 5$ разлагается с образованием элементарной серы и Cu (II):



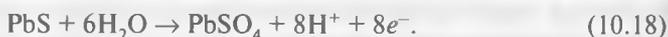
При $\text{pH} > 5$ образуется гидроксид меди (II):



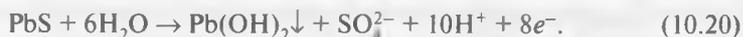
Другие сульфидные медные минералы с позиций термодинамической оценки растворяются аналогично халькопириту.

Ниже приведены реакции, характеризующие возможное поведение сфалерита ZnS и галенита PbS при окислении.

В кислой среде:



В щелочной среде²:



Образование элементарной серы в процессе окисления сульфидных минералов может обусловить появление следующих проблем:

– образование пассивирующего слоя серы на поверхности не полностью окислившись сульфидных минералов;

¹ Аналогично поведение стибнита Sb_2S_3 .

² При $\text{pH} > 12$ образуются $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ и $[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$.

– пассивирование серой поверхности золота, уже освободившегося от связи с минералом;

– интенсивное потребление кислорода и цианида вследствие реакций, определяющих образование тиоцианат- и тиосульфат-ионов. Кроме того, наличие тиосульфат-ионов может определить частичное растворение золота и его «размазывание» по технологической цепочке.

В реальных условиях устойчивость элементной серы выше, чем это предсказывается термодинамическими расчетами; в кислых растворах в присутствии Fe (III) сера при нормальных условиях практически нерастворима. При температурах свыше 180 °С ее образование незначительно, поэтому рабочими температурами автоклавного процесса являются 180–230 °С.

Общая скорость процесса окисления сульфидов в условиях высокого давления обычно определяется скоростью массопередачи кислорода через межфазную границу газ – жидкость. Главными факторами, позволяющими влиять на скорость окисления, являются парциальное давление кислорода и температура (рис. 10.1) [3].

При автоклавном окислении упорных золотосодержащих руд и концентратов в качестве окислителя обычно используют кислород чистотой не менее 93 %. По сравнению с воздухом парциальное давление кислорода (от которого зависит его концентрация в водной фазе) увеличивается в 5 раз. Другим способом воздействия на скорость окисления является интенсивное перемешивание. Повышение температуры снижает растворимость кислорода (табл. 10.2), однако увеличивает растворимость сульфидных минералов.

При автоклавном окислении сульфидных минералов парциальное давление кислорода составляет от 200 до 700 кПа. Общее давление в системе зависит от температуры в автоклаве, которую обычно поддерживают в диапазоне 180–230 °С [4]. Теплоты реакций, происходящих при автоклавном окислении некоторых сульфидов, приведены в табл. 10.3 [5].

Разложение сульфидных минералов с помощью азотной кислоты можно реализовать либо в атмосфере воздуха при нормальном давлении и температуре 90 °С, либо используя

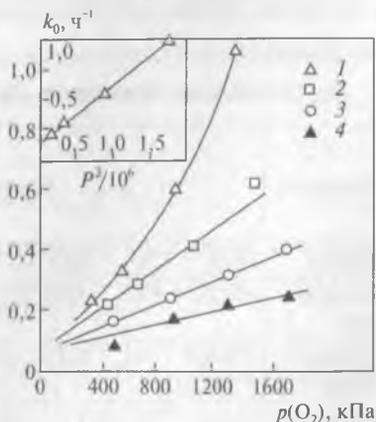


Рис. 10.1. Зависимость константы скорости k_0 автоклавного окисления от температуры, °С:
1 – 200; 2 – 190; 3 – 180; 4 – 170

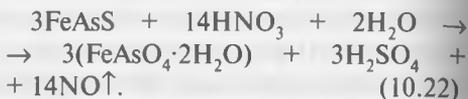
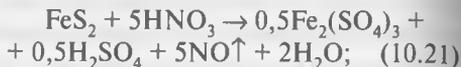
Таблица 10.2

Зависимость растворимости кислорода в составе воздуха (21 % O₂) и в чистом виде (100 % O₂) в воде от температуры

Температура, °С	Растворимость, мг/дм ³	
	21 % O ₂	100 % O ₂
0	14,58	69,45
5	12,75	60,72
10	11,27	53,68
15	10,12	48,02
20	9,11	43,39
25	8,25	39,31
30	7,53	35,88
35	6,96	33,15
37	6,75	32,22
40	6,47	30,82

сжатый кислород при температуре ~100 °С и давлении 700 кПа [6].

В основе обоих процессов находятся реакции:



Оксид азота (II) вследствие малой растворимости накапливается в газовой фазе, где реагирует с кислородом воздуха:



Хорошая растворимость диоксида азота в водной фазе позволяет регенерировать азотную кислоту:



Автоклавное окисление сульфидов с применением сжатого кислорода позволяет использовать как каталитические свойства

Таблица 10.3

Теплоты реакций, характерных для автоклавного окисления сульфидных минералов

Минерал	Реакция	Теплота реакции	
		для минерала, кДж/(г·моль)	для S ²⁻ , кДж/г
Пирит	$4\text{FeS}_2 + 15\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$	1430	22,4
Пирротин	$4\text{Fe}_7\text{S}_8 + 69\text{O}_2 + 10\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	6750	26,4
Арсенопирит	$2\text{FeAsS} + 7\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$	1490	46,7
Реальгар	$2\text{As}_2\text{S}_2 + 2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 11\text{O}_2 + 18\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 10\text{H}_2\text{SO}_4$	2210	34,5
Аурипигмент	$2\text{As}_2\text{S}_3 + 2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 14\text{O}_2 + 20\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 12\text{H}_2\text{SO}_4$	2805	29,2

оксидов азота, так и окислительный потенциал азотистой кислоты HNO_2 :



Удерживать в растворе HNO_2 удастся за счет высокого парциального давления NO , что сдвигает реакцию (10.26) влево. Это позволяет получать более высокие скорости разложения сульфидов, чем при использовании HNO_3 .

Использование сульфатно-нитритной смеси в автоклавленном варианте позволяет одновременно растворять сульфидные минералы и золото [7, 8]. Параметрами процесса являются: температура 125–170 °С, парциальное давление кислорода 400 кПа и концентрация нитрита натрия 2–3 г/дм³. Химической основой этого процесса является образование высокоактивного катиона NO^+ ($\text{NO}^+ + e^- \rightarrow \text{NO}\uparrow$, $E^0 = 1,45 \text{ В}$):



Высокие значения температуры и концентрации азотсодержащих соединений в растворе определяют последующее окисление элементарной серы до сульфатной.

Регенерация активного окислителя происходит за счет реакций:

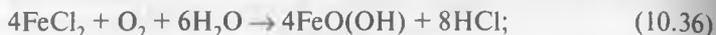


В то время как азотсодержащие соединения вскрывают сульфидную матрицу, золото растворяется за счет совместного воздействия образующихся сульфид- и полисульфид-ионов [7].

Разложение сульфидных минералов можно реализовать при использовании в качестве растворителя смеси кислоты и соли кальция [9]. Параметры процесса: температура 110 °С, давление 350 кПа.

Ниже приведены реакции, сопровождающие разложение пирита, халькопирита и арсенопирита [10]:





Автоклавная переработка золотосодержащих мышьяковистых руд возможна и без наличия кислоты в исходном растворе за счет взаимодействия арсенопирита с водой при 100–120 °С и давлении 200–300 кПа [4]:



В условиях этого процесса пирит не разлагается.

Процесс автоклавного цианирования, применяемый в промышленном масштабе [11], осуществляется при температуре 80 °С и давлении кислорода 0,6 МПа [12].

Библиографический список

1. *Glastone S., Lewis D.* Elements of physical chemistry. — London : MacMillan, 1965.
2. *Thomas K.* Advances in gold ore processing / ed. M. Adams. — Amsterdam : Elsevier, 2005. P. 346–369.
3. *Marsden J., House I.* The chemistry of gold extraction. — New York : Ellis Horwood, 1993. — 597 p.
4. *Меретуков М. А.* Золото: химия, минералогия, металлургия. — М. : Руда и Металлы, 2008. — 526 с.
5. *Mason P.* // J. Metals. 1990. Vol. 42. Sept. P. 15–18
6. *Beattie M., Raudsepp R., Foo K., Balderson G.* // Proc. Int. Conf. «Precious Metals 1989» / ed. B. Harris. — Allentown : IPMI, 1989. P. 327–333.
7. *Anderson C.* // Proc. 34th Ann. Hydrometallurgy Meeting of CIM / ed. M. Collins, V. Papangelakis. — Banff, 2004. P. 855–886.
8. *Peters E.* // Hydrometallurgy. 1992. Vol. 29. P. 431–459.
9. *Canterford J.* // Proc. Randol Perth Int. Gold Conf. — Denver (USA), 1988. P. 343–350.
10. *Котляр Ю. А., Меретуков М. А., Стрижко Л. С.* Металлургия благородных металлов. В 2 кн. Кн. 2. — М. : Руда и металлы, 2005. — 431 с.
11. *Millard M.* Developments in mineral processing / ed. M. Adams. — Amsterdam : Elsevier, 2005. Vol. 19. P. 985–991.
12. *Parga J., Valenzuela J., Cepeda F.* // J. Metals. 2007. Vol. 59. Oct. P. 43–47.

Глава 11. Бактериальное вскрытие сульфидных минералов

11.1. Общие положения

В водных растворах бактерии могут способствовать образованию Fe^{3+} и H_2SO_4 , необходимых для реализации химических реакций, сопровождающихся растворением минералов. Такими химически активными микроорганизмами являются железо- и сероокисляющие аэробные хемолитотрофные бактерии. Их жизнедеятельность реализуется автотрофно — с помощью фиксирования CO_2 , содержащегося в атмосфере, что позволяет обходиться без использования энергии метаболизма, выделяющейся при разрушении соединений, содержащих органический углерод. В отличие от автотрофных организмов, использующих солнечную энергию, аэробные хемолитотрофы получают энергию, используя Fe (II) и/или восстановленные неорганические соединения серы в качестве доноров и кислород — в качестве акцептора электронов. С точки зрения химии эти организмы для получения энергии используют разницу редокс-потенциалов донорной ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ или $\text{S}^0/\text{SO}_4^{2-}$) и акцепторной ($\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$) пар. При выделении серной кислоты (за счет окисления неорганической серы) эти микроорганизмы размножаются при низких значениях pH. Большинство процессов биоокисления минералов реализуется при $\text{pH} = 1,4-1,6$, это позволяет микроорганизмам использовать водный цикл железа, так как при низких значениях pH Fe (II) и Fe (III) растворимы. В то время как Fe (III) является донором электронов для окислителей железа, многие сероокисляющие организмы вместо кислорода в качестве акцептора электронов способны использовать Fe (II) .

Некоторые микроорганизмы в качестве продуктов метаболизма выделяют реагенты, химически растворяющие минералы вследствие редокс-воздействия. Этими реагентами могут быть неорганические (HNO_3 и H_2SO_4) и органические кислоты (муравьиная, уксусная, молочная, янтарная и др.).

Характерной особенностью биосистем является образование макромолекул-биополимеров: полисахаридов, белков (протеинов) и нуклеиновых кислот.

Молекулы полисахаридов построены из большого числа идентичных повторяющихся структурных единиц, роль которых могут играть, например, простые углеводы (глюкоза или фруктоза).

Главный тип биополимеров клетки – белки, содержащие аминокислоты и пептиды. Эти вещества имеют активные донорные атомы (O, N, S и др.), которые могут образовывать устойчивые координационные соединения с ионами различных элементов.

Третий класс биополимеров составляют нуклеиновые кислоты, в молекулах которых закодированы данные, необходимые для направленного синтеза протеинов.

Для связывания металлов микроорганизмы выделяют специфические и неспецифические вещества. Специфическими являются протеины с малой молекулярной массой (6000–10 000 а. е. м.), выделяемые внутриклеточно для связывания ионов тяжелых металлов; неспецифическими – соединения, составляющие основу внеклеточного полимерного вещества, – смеси полисахаридов и протеинов, выделяемых бактериями.

Бактериальная клеточная стенка содержит защитный слой полимера – пептидогликана (муреина), прикрепленный к цитоплазматической мембране аминокислотными «мостиками». Для поверхности бактериальной стенки наиболее характерно наличие функциональных карбоксильных групп, способных связывать катионы различных металлов [1].

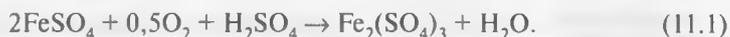
Активными также являются группы амина (NH_2), которые при низких значениях pH присоединяют анионы за счет электростатического взаимодействия или образования водородных связей [2, 3].

Тионовые (*Thiobacillus*) бактерии, способные окислять железо (II) (*Thiobacillus ferrooxidans*, *T. ferrooxidans*), впервые были идентифицированы в кислых водах угольных шахт [4, 5]. Позже выяснилось, что некоторые тионовые бактерии способны окислять тиосульфатные ионы, поэтому они были отнесены к роду *Thiobacillus thiooxidans* (*T. Thiooxidans*).

При переработке руд, содержащих тонкодисперсное золото в арсенипирите и пирите, тионовые бактерии, окисляя, разрушают кристаллическую решетку этих сульфидов и вскрывают золото, обеспечивая его извлечение при последующем цианировании на уровне ~90 %, тогда как без бактериальной обработки извлечение из некоторых руд прямым цианированием не превышает 30–50 %¹.

Наиболее доступным источником энергии для железоокисляющих бактерий является железо (II), окисляющееся в кислой среде:

¹ См., например, работу [6].



Бактерии *T. ferrooxidans* способны также использовать в качестве энергетического источника восстановленные соединения серы: трионаты $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$, тетраионаты $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, тиосульфаты $\text{S}_2\text{O}_3^{1-}$ и элементарную серу, конечным продуктом окисления которых является серная кислота [7]. Автотрофные бактерии способны усваивать соединения азота и фосфора, необходимые для их жизнедеятельности, из неорганических соединений. От наличия этих элементов в бактериальной клетке зависят их активность и скорость окисления сульфидных минералов. Другими представителями автотрофных бактерий являются *Leptospirillum ferrooxidans* (*L. ferrooxidans*) [8] и *Thiobacillus caldus* (*T. caldus*) [9].

Оптимальными для развития бактерий являются значения $\text{pH} = 1,7-2,4$, внутри самих клеток $\text{pH} = 4,8-5,0$ [10]. Оптимальной температурой для развития и жизнедеятельности бактерий *T. ferrooxidans* является $28-30^\circ\text{C}$.

11.2. Термодинамика и кинетика процесса бактериального окисления

Адгезия бактериальных клеток на поверхности раздела минерала и водного раствора является одной из важных стадий, определяющих эффективность процесса биоокисления [11].

В большинстве случаев поверхность бактериальной клетки имеет суммарный отрицательный заряд [12, 13], что наряду с электростатическими, гидрофобными, кислотно-основными и вандерваальсовыми взаимодействиями определяет величину адгезии на поверхности минерала [14, 15].

Математически свободная энергия адгезии равна:

$$\Delta G_{\text{ад}} = \gamma_{\text{бт}} - \gamma_{\text{бж}} - \gamma_{\text{тж}}, \quad (11.2)$$

где $\gamma_{\text{бт}}$, $\gamma_{\text{бж}}$ и $\gamma_{\text{тж}}$ — межфазные свободные энергии на границах раздела бактерия — твердое, бактерия — жидкое и твердое — жидкое [16, 17]. Для вычисления $\Delta G_{\text{ад}}$ используют аппроксимацию, учитывающую такие энергетические компоненты, как вандерваальсовы (ΔG_{LW}) и кислотно-основные (ΔG_{AB}) [18–20]:

$$\Delta G_{\text{ад}} = \Delta G_{\text{LW}} + \Delta G_{\text{AB}}. \quad (11.3)$$

Адгезия является результатом действия различных сил между минеральными зёрнами и бактериальными клетками. Физико-химические воздействия включают электростатическое взаимодействие

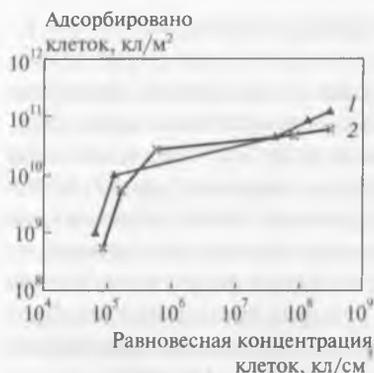


Рис. 11.1. Адсорбционные изотермы *T. ferrooxidans* на пирите (1) и халькопирите (2)

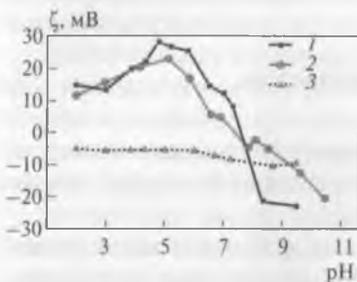


Рис. 11.2. Зависимость дзета-потенциала поверхности пирита (1), халькопирита (2) и бактерий *T. ferrooxidans* (3) от pH

служить значение дзета-потенциала, которое зависит от количества бактериальных клеток, адсорбированных поверхностью минерала (рис. 11.2) [23]. Видно, что клетки *T. ferrooxidans* проявляют отрицательный заряд поверхности, практически не изменяющийся во всем диапазоне pH, разница знаков заряда бактериальной клетки и поверхности минерала определяет электростатическое взаимодействие между ними.

Зависимость значения смешанного потенциала поверхности пирита от концентрации Fe (III) и Fe (II) в растворе показывает (рис. 11.3), что в обоих случаях присутствие бактерий снижает потенциал [24].

Эксперименты, проведенные с частицами серы и пирита, показали, что бактерии *T. ferrooxidans* и *T. thiooxidans* при получении пита-

поверхностных зарядов, силы Ван-дер-Ваальса и кислотно-основные взаимодействия (проявление последних определяется разницей в поверхностной энергии и электронной структуре контактирующих поверхностей) [11].

Определенные с помощью аппроксимации значения ΔG_{LW} и ΔG_{AB} для пары пирит – *Leptospirillum ferrooxidans* составили $-4,0$ и $-9,3$ мДж/м² соответственно и для пары халькопирит – *Leptospirillum ferrooxidans* $-2,6$ и $-7,1$ мДж/м² соответственно [11]. Отрицательные суммарные значения этих компонент свидетельствуют о термодинамической выгоды процесса адгезии бактериальной клетки.

На рис. 11.1 приведены адсорбционные изотермы для тех же пар бактерия – минерал [11, 21]. Видно, что адсорбционная плотность растет с увеличением равновесного числа клеток на поверхности. Установлено, что группа бактерий *Thiobacillus* специфически адсорбируется на поверхностных дефектах [22].

Показателем изменений, происходящих в результате адгезии, может

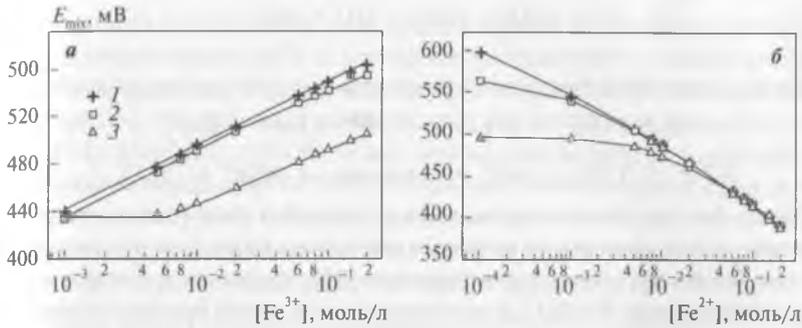


Рис. 11.3. Зависимость смешанного потенциала E_{mix} поверхности пирита от концентрации ионов Fe^{3+} (а) и Fe^{2+} (б):

а – $[\text{Fe}^{2+}] = 0,001$ моль/дм³; б – $[\text{Fe}^{3+}] = 0,1$ моль/дм³; 1 – редокс-потенциал; 2 – без бактерий; 3 – в присутствии бактерий *T. ferrooxidans*.

Время контакта 14 сут, рН = 1,5, $t = 35$ °С, потенциал 600 мВ (с. к. э.)

ния на межфазной границе слишком «неумеренно» потребляют химическую энергию, частично реализуя ее в окружающую среду, что сопровождается образованием коллоидов серы и различных фрагментов питательной среды [25]. Для бактерий вида *L. ferrooxidans*, также способных прикрепляться к поверхности пирита, этот эффект отсутствует. Адаптация *L. ferrooxidans* к сильно положительным редокс-потенциалам определяет образование растворимого сульфата, не блокирующего поверхность пирита. Кроме того, количество выделяемой энергии при окислении пирита до сульфата составляет 840 кДж/моль, в то время как при окислении Fe^{2+} до Fe^{3+} выделяется лишь 30–38 кДж/моль [26].

Для случая окисления пирита бактериями вида *T. ferrooxidans* уравнение скорости растворения минерала r_{FeS_2} имеет вид [22]:

$$r_{\text{FeS}_2} = \{(k_{\text{FeS}_2}[\text{H}^+]^{-0,5})/14F\} \cdot \{(k_{\text{Ox}}[\text{Ox}]) / (k_{\text{FeS}_2}[\text{H}^+]^{-0,5} + k_{\text{Red}}[\text{Red}])\}^{0,5}, \quad (11.4)$$

где k_{FeS_2} , k_{Ox} и k_{Red} – константы скорости; F – число Фарадея; $[\text{Ox}]$ и $[\text{Red}]$ – концентрации окисленных и восстановленных форм биореагента.

11.3. Механизмы биоокисления сульфидных минералов

Реакциями, в общем виде характеризующими процесс биоокисления сульфидного минерала, являются [27]:





Взаимодействию бактерий с пиритом соответствуют реакции:



Механизм передачи заряда между клеткой и минералом может быть прямым, когда адгезия бактерии к поверхности сульфидного минерала определяет его редокс-растворение [28], непрямым, когда главную роль играют ионы Fe (III), и кооперативным, когда оба этих механизма реализуются совместно [29].

Таким образом, имеются два альтернативных механизма окисления сульфидов – прямой и не прямой (рис. 11.4) [30].

Первый механизм (см. рис. 11.4, а) допускает наличие бактериальных клеток, закрепленных непосредственно на поверхности сульфида или дисульфида металла и окисляющих минерал с помощью выделяемых ферментов (в присутствии кислорода) до сульфатного аниона и катиона металла.

При непрямом механизме (см. рис. 11.4, б) бактерии в объеме раствора окисляют Fe^{2+} до Fe^{3+} , в свою очередь окисляющего минерал. Этот механизм не требует непосредственного присоединения бактериальных клеток к сульфидному минералу.

Было установлено, что бактерии участвуют в реализации реакции (11.6), а также являются ее катализатором, увеличивая скорость окисления пирита по сравнению с чисто химической реакцией [31]. Катализатором является образуемое бактериальной клеткой и контактиру-

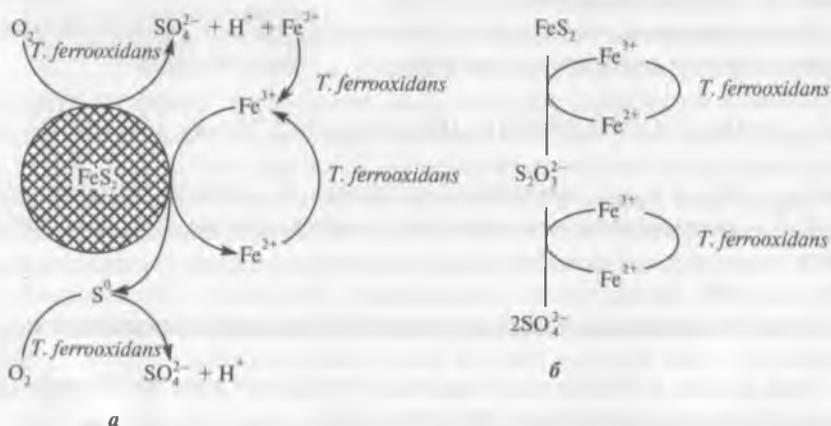


Рис. 11.4. Прямой (а) и не прямой (б) механизмы бактериального окисления пирита

ющее с поверхностью минерала внеклеточное полимерное вещество (ВПВ). Прикрепление ВПВ к минералу достигается с помощью полимерных комплексов, содержащих ионы Fe^{3+} , основной составляющей органической частью этих комплексов является глюкуроновая кислота $\text{СНО}-(\text{СНОН})_4-\text{СООН}$. Комплексы определяют суммарный положительный заряд клетки (на три положительных заряда приходится два отрицательных) и создают возможность ее электростатического прикрепления к отрицательно заряженной поверхности пирита [27]. Такое «контактное» взаимодействие характеризуется реакцией



При непрямом контактном взаимодействии бактерии окисляют железо (II) внутри ВПВ-слоя, после чего ион Fe^{3+} окисляет сульфидный материал. В случае прямого контактного механизма бактерии окисляют минерал биологическим путем без какого-либо участия ионов Fe^{3+} или Fe^{2+} .

Биоокисление сульфидов и дисульфидов металлов определяется растворимостью образующихся продуктов взаимодействия (значением рН раствора) и последующим использованием нескольких механизмов, приводящих к разрушению химических связей в кристаллической решетке данного минерала. Эти механизмы включают [29]: во-первых, «извлечение» электронов и разрушение химических связей ионами Fe^{3+} ; во-вторых, извлечение серы путем образования полисульфидов и активированных комплексов железа [Y^+]; в-третьих, электрохимическое растворение за счет поляризации сульфида (при высокой концентрации Fe^{3+}).

Таким образом, химико-каталитический процесс, с помощью которого бактерии окисляют сульфидные минералы, в общем виде может быть представлен реакцией [29]



где $X = \text{H}^+$ (кислотное выщелачивание) или Fe^{3+} (окислитель), $2X = Y^+ + \text{H}^+$ (переносчик заряда).

В результате каталитические реакции могут протекать самопроизвольно с участием различных переносчиков энергии или бактерий.

Эти механизмы реализуются при массообмене между сульфидами и дисульфидами и железокисляющими бактериями, в результате их совместного воздействия происходит разрушение минерала и рециркуляция ионов H^+ , Fe^{3+} и Y^+ (за счет бактериального метаболизма).

В случае использования бактерий *T. ferrooxidans* повторяющиеся циклы, сопровождающиеся переносом энергоносителя (Y^+) через

ВПВ-слой, разрушают пирит, в то время как *L. ferrooxidans* накапливают ионы Fe^{3+} до таких значений потенциала, которые приводят к деполяризации пирита и определяют возможность электрохимического окисления серы до сульфат-иона. Виды бактериального выщелачивания металлического сульфида – непрямого, контактного и кооперативного – показаны на рис. 11.5. Под кооперативным выщелачиванием понимается наличие части бактерий у поверхности сульфида в ВПВ-слое, а другой части – в виде суспензии в растворе, где жизнедеятельность бактерий поддерживается переносчиками энергии – веществами, образовавшимися при биоокислении [25].

Межфазная активность сульфидов при биоокислении может определяться несколькими факторами: значением электрохимического потенциала поверхности, характеристиками их электронного и энергетического состояния, значением энергии связи и особенностями электронообменных свойств. Поэтому электрохимическое поведение сульфидов, а также состав продуктов их электрохимической коррозии могут быть совершенно разными. В то время как многие сульфиды (ZnS , PbS , CuS , $CuFeS_2$) в качестве продукта окисления выделяют элементную серу, другие (в том числе FeS_2) – выделяют сульфат. Это различие в основном



Рис. 11.5. Варианты биовыщелачивания металлического сульфида [29]

определяется электронным состоянием валентной зоны сульфида, с которой электролит обменивается электронами при растворении (рис. 11.6 [29]).

Когда валентная зона характеризуется S^{2-} -состоянием (см. рис. 11.6, а), удаляемый электрон способен разрушить химические связи в сульфиде. Когда же валентная зона определяется d -состоянием металла (см. рис. 11.6, б), эти связи не разрываются. В последнем случае передача электрона приводит к повышению окислительного состояния поверхностных активных центров на межфазной границе и определяет возможность образования координационной связи. Увеличение положительного значения электро-

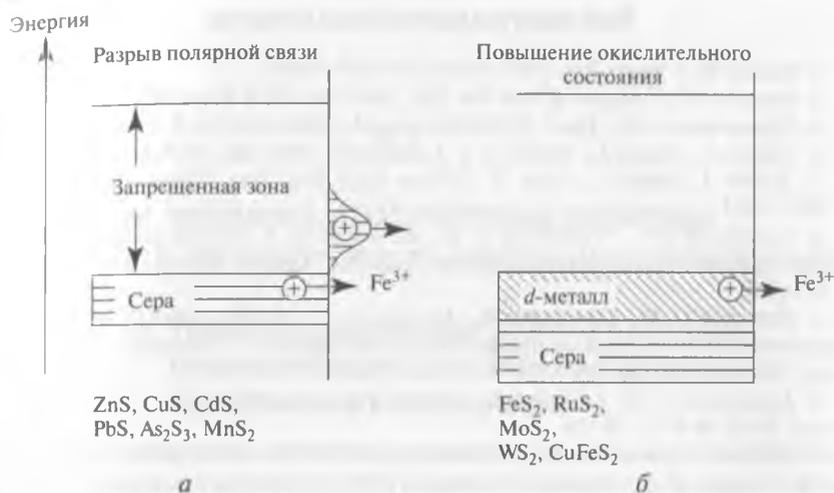


Рис. 11.6. Энергетические характеристики сульфидов, способных за счет удаления электронов разрывать связи в валентной зоне (а) или увеличивать окислительное состояние d -металла (б)

химического потенциала приводит к смешению энергетических зон и определяет трансформацию: $S^{2-} \rightarrow S_2O_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$.

В то время как продукты окисления пирита содержат более 80 % сульфат-ионов и ~2 % политионатов, в составе продуктов биоокисления халькопирита содержится свыше 90 % элементной серы в виде полимера [27]. Ключевыми промежуточными соединениями при биоокислении этих минералов являются тиосульфат- и полисульфид-ионы, характеризующие различные механизмы взаимодействия.

При тиосульфатном механизме протекают реакции:



при полисульфидном механизме:



Библиографический список

1. *Volesky B.* // Water Res. 2007. Vol. 41. P. 4017–4029.
2. *Bauerlein E.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2003. Vol. 42. P. 614–641.
3. *Vijayaraghavan K., Yun Y.* // Biotechnol. Adv. 2008. Vol. 26. P. 266–291.
4. *Colmer A., Temple K., Hinkle M.* // J. Bacteriol. 1950. Vol. 59. P. 317–328.
5. *Bryner L., Beck J., Davis D., Wilson D.* // Ind. Eng. Chem. 1954. Vol. 46. P. 2587–2592.
6. *Санакулов К. С., Сытенков В. Н., Шеметов П. А.* Кучное выщелачивание золота из многоярусных штабелей. — Ташкент : Изд-во «ФАН» АН РУз, 2011. С. 273–287.
7. *Петухов О. Ф., Санакулов К., Хасанов А. С., Мустакимов О. М.* Окислительно-восстановительные процессы в металлургии. — Ташкент : Истиклол нури, 2013. С. 338–381.
8. *Каравайко Г. И., Седельникова Г. В., Аслануков Р. Я.* и др. // Цветные металлы. 2000. № 8. С. 20–26.
9. *Hallberg K., Lindstrom E.* // Microbiology. 1994. Vol. 140. P. 3451–3456.
10. *Полькин С. И., Адамов Э. В., Панин В. В.* Технология бактериального выщелачивания цветных и редких металлов. — М. : Недра, 1982. — 288 с.
11. *Vilinska A., Rao K.* // Open Coll. Sci. J. 2009. Vol. 2. P. 1–14.
12. *Vilinska A., Rao K., Forssberg E.* // Adv. Mater. Res. 2007. Vol. 20/21. P. 366–370.
13. *Sharma P., Das A., Rao K., Forssberg K.* // Hydrometallurgy. 2003. Vol. 71. P. 285–292.
14. *Sharma P., Rao K.* // Colloids Surf. B. 2003. Vol. 29. P. 21–38.
15. *Sharma P., Rao K.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2002. Vol. 98. P. 341–463.
16. *Absolom D., Lamberti F., Policova Z.* et al. // Appl. Environ. Microbiol. 1983. Vol. 46. P. 90–97.
17. *Busscher H., Weerkamp A., van der Mei H.* et al. // Appl. Environ. Microbiol. 1984. Vol. 48. P. 980–983.
18. *Deryagin B., Landau L.* // Acta Physicochem. URSS. 1941. Vol. 14. P. 333–362.
19. *Verwey E., Overbeek J.* // J. Colloid Sci. 1955. Vol. 10. P. 224–225.
20. *Van Oss C., Good R., Chaudhury M.* // J. Colloid Interface Sci. 1986. Vol. 111. P. 378–390.
21. *Vilinska A., Rao K.* // Miner. Metall. Proc. 2011. Vol. 28, N 3. P. 151–158.
22. *Rohwerder T., Gehrke T., Kinzler K., Sand W.* // Appl. Environ. Microbiol. 2003. Vol. 63. P. 239–248.
23. *Chandraprabha M., Natarajan K.* // Int. J. Miner. Process. 2005. Vol. 75. P. 113–122.
24. *Fowler T., Holmes P., Crundwell F.* // Hydrometallurgy. 2001. Vol. 59. P. 257–270.
25. *Rojas-Chapana J., Baertels C., Pohlman L., Tributsch H.* // Proc. Photochem. 1998. Vol. 33. P. 239–249.
26. *Rawlings D., Tributsch H., Hansford G.* // Microbiology. 1999. Vol. 145. P. 5–13.
27. *Sand W., Gehrke T., Jozsa P., Schippers A.* // Hydrometallurgy. 2001. Vol. 59. P. 159–175.
28. *Schippers A., Sand W.* // Appl. Environ. Microbiol. 1999. Vol. 65. P. 319–321.
29. *Tributsch H.* // Hydrometallurgy. 2001. Vol. 59. P. 177–185.
30. *Nowaczyk K., Domka F.* // Polish J. Environ. Stud. 2000. Vol. 9, N 2. P. 87–90.
31. *Silverman M., Ehrlich H.* // Adv. Appl. Microbiol. 1964. Vol. 6. P. 181–183.

Часть IV. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЗОЛОТА

Глава 12. Термодинамическая оценка реакций, определяющих растворение золота в цианидных растворах

При оценке вероятности протекания реакций в водных растворах наиболее часто в «практической» термодинамике определяют или находят в справочной литературе такие величины, как энергия Гиббса образования соединений, убыль энергии системы в результате протекания реакций (в основном гетерогенных), константы равновесия и значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов. Использование набора этих данных или некоторых из них является основанием для определения возможности реализации и направления реакции в данных условиях.

Сложности, с которыми встречаются при проведении термодинамических оценок, заключаются в разбросе исходных данных, что особенно заметно в случае использования значений энергии Гиббса. И. А. Каковский отметил [1], что при использовании этой величины ошибка всего в 5,7 кДж/моль может привести к изменению вычисляемой константы равновесия в 10 раз.

Кроме того, при использовании справочных данных необходимо учитывать их соответствие стандартным условиям: это относится к температуре, давлению, ионной силе раствора и др.

Активности конкретных соединений в водном растворе не могут быть получены прямыми измерениями, поэтому для расчета термодинамических равновесных состояний приходится использовать аппроксимации. Так как применение такого приема не является строго корректным, для ряда гидрометаллургических систем могут быть получены недостоверные результаты. Обычно аппроксимации основаны на допущении, что ионные и молекулярные соединения в растворе не взаимодействуют электростатически. Это допущение «работает» в случае разбавленных растворов ($<0,001$ моль/дм³).

Теория Дебая – Хюккеля предсказывает значения коэффициентов активности для ионных соединений γ_i в виде функции от ионной силы раствора и в ее классической форме правомерна в случае разбавленных растворов с ионной силой $\mu < 0,005$ моль/дм³ и при температурах до 100 °С [2]. Математическим выражением этой теории является формула

$$-\lg \gamma_i = 0,5z_i^2 \sqrt{\mu}, \quad (12.1)$$

где z_i – заряд иона (для CN^- $z_i = -1$).

В случае $\mu < 0,1$ моль/дм³ применяют расширенное уравнение Дебая – Хюккеля:

$$-\lg \gamma_i = Az_i^2 \sqrt{\mu} / (1 + Ba_i \sqrt{\mu}), \quad (12.2)$$

где A и B – константы, характеризующие растворитель (для воды $A = 0,509$ и $B = 0,328 \cdot 10^8$ при 25 °С); a_i – константа, характеризующая диаметр гидратированного иона (обычно равна $(3-4) \cdot 10^{-8}$).

При $\mu < 0,5$ моль/дм³ используют аппроксимации Гюнтельберга:

$$-\lg \gamma_i = 0,5z_i^2 \sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu}) \quad (12.3)$$

или Дэвиса:

$$-\lg \gamma_i = Az_i^2 [\sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu}) - 0,2\mu], \quad (12.4)$$

где $A \approx 0,5$ для воды при 25 °С.

Рис. 12.1 характеризует отклонения от идеального поведения ионов в зависимости от ионной силы раствора и заряда иона [2]. Значение ионной силы раствора может быть относительно точно определено экспериментально по значению удельной электропроводности раствора с помощью корреляции Линга (рис. 12.2) [3]. Эта корреляция дает возможность приблизительной оценки коэффициентов активности ионов на основе простого измерения электропроводности раствора. Так, для раствора с удельным электрическим сопротивлением 0,7 мОм/см^{*} и оцененной ионной силой 0,01 моль/дм³ коэффициент активности одновалентного иона CN^- равен примерно 0,9, т. е. отклонение от идеальности достаточно велико.

Использование аппроксимаций, приведенных выше, оправданно, когда малы ионная сила раствора и концентрация характеризуемого иона, что соответствует условиям, при которых происходят ци-

* Размерность удельной электропроводности выражается в (Ом·см)⁻¹, но при построении корреляции на рис. 12.2 использованы приведенные величины, характеризующиеся обратной величиной электросопротивления, т. е. размерностью Ом/см.

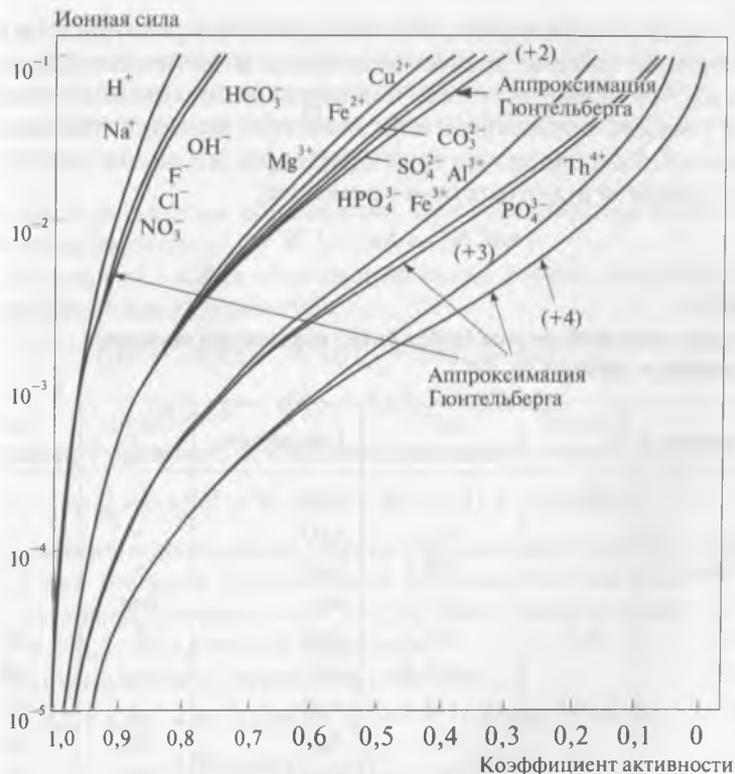


Рис. 12.1. Значения коэффициентов активности ионов в водном растворе, вычисленные по расширенному уравнению Дебая – Хюккеля [2]

анирование и осаждение золота (из разбавленных растворов), а также при реакциях, определяющих адсорбцию на активных углях или синтетических ионообменных смолах. В ряде других случаев (автоклавные процессы при десорбции и выщелачивании, осаждение из концентрированных растворов и др.) аппроксимации не используют, а стремятся определить активность ионов экспериментально [3].

Значения энергии Гиббса образования некоторых соединений золота и серебра, а также лигандов приведены в табл. 12.1

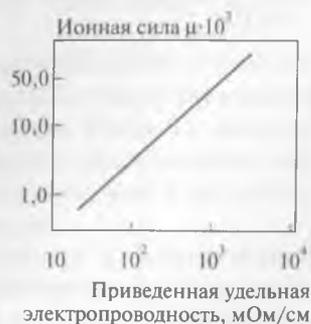


Рис. 12.2. Оценка ионной силы в зависимости от удельной электропроводности раствора [3]

[4, 5]. Следует подчеркнуть, что использование некоторых данных, приведенных в таблице, требует пояснения. В частности, энергии образования труднорастворимых полимерных соединений ($[\text{AuCN}]_{\infty}$, $[\text{AgCN}]_{\infty}$) можно определить, если известны значения произведения активностей. Так, например, труднорастворимый осадок $[\text{AuCN}]_{\infty}$ переходит в раствор в соответствии с реакцией



Таблица 12.1

Значения свободной энергии Гиббса (ΔG^0) образования некоторых соединений и лигандов [4, 5]

Соединение	Состояние	ΔG^0 , кДж/моль	Соединение	Состояние	ΔG^0 , кДж/моль
Au^0	Тв.	0	Ag_2O	Тв.	-10,8
Au_2O_3	»	163,3	AgO	»	10,9
$\text{Au}(\text{OH})_3$	»	-290,2	Ag_2O_3	»	87,1
AuO_2	»	201,0	Ag^+	Вод.	77,2
H_3AuO_3	Вод.	-288,7	AgO^-	»	23,0
H_2AuO_3	»	-191,8	Ag^{2+}	»	268,4
HAuO_3^{2-}	»	-115,6	AgO^+	»	225,7
AuO_3^{3-}	»	24,3	AgCN	Тв.	164,1
Au^+	»	181,4	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	Вод.	301,7
Au^{3+}	Тв.	433,8	HCN	Газ	120,2
AuCN	Вод.	142,0	HCN	Вод.	112,2
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$		269,6	CN^-	»	172,3
			CNO^-	»	-98,7
			HCNO	»	-12,1
			$(\text{CN})_2$	Газ	296,3
			H_2O	-	-237,3
			OH^-	Вод.	-157,4
			H^+	Вод.	0

Константа равновесия K этой реакции, выраженная через активности a , равна:

$$K = a_{\text{Au}^+} \cdot a_{\text{CN}^-} / a_{\text{AuCN}} \quad (12.6)$$

Активность чистого твердого вещества, в данном случае $[\text{AuCN}]_{\infty}$, равна 1, а константу равновесия приравнивают к произведению активностей L_0 . Эта величина отличается от произведения растворимостей L_p , зависящих от ионной силы раствора, наличием коэффициентов активности γ :

$$L_0 = [\text{Au}^+][\text{CN}^-]\gamma_{\text{Au}^+}\gamma_{\text{CN}^-}. \quad (12.7)$$

Вычислить энергию образования простого цианида золота можно двумя способами [1].

1. Из энергий Гиббса образования ионов золота, цианида и значения произведения активностей:

$$\Delta G^0 = -RT \ln L_0 = \Delta G_{\text{Au}^+}^0 + \Delta G_{\text{CN}^-}^0 - \Delta G_{\text{AuCN}}^0; \quad (12.8)$$

$$\Delta G_{\text{AuCN}}^0 = \Delta G_{\text{Au}^+}^0 + \Delta G_{\text{CN}^-}^0 + RT \ln L_0. \quad (12.9)$$

Для золота (I) в воде стандартный потенциал равен 1,88 В [6], тогда:

$$\Delta G_{\text{Au}^+}^0 = nFE^0 = 96,487(+1,88) = 181,4 \text{ кДж/моль}. \quad (12.10)$$

Для цианид-иона значение энергии образования равно 172,3 кДж/моль [5]. Так как значение произведения активностей для $[\text{AuCN}]_{\infty}$ равно $-37,1$, то $RT \ln L_0$ составит $-211,8$ кДж/моль. Тогда в итоге: $\Delta G_{\text{AuCN}}^0 = 181,4 + 172,3 - 211,8 = 141,9$ кДж/моль.

2. Из стандартного потенциала реакции:



$$\Delta G^0 = nFE^0 = \Delta G_{\text{AuCN}}^0 - \Delta G_{\text{CN}^-}^0; \quad (12.12)$$

$$\Delta G_{\text{AuCN}}^0 = 96,487(-0,31) + 172,3 = 142,4 \text{ кДж/моль}.$$

При оценке значений констант равновесия также следует сделать некоторые оговорки.

Во-первых, необходимо различать концентрационную и термодинамическую константы равновесия, в последнем случае учитываются коэффициенты активности реагирующих ионов. Средние значения коэффициентов активности можно определить экспериментально, после чего, используя уравнение Дебая – Хюккеля, найти их зависимость от концентрации реагентов и температуры.

Во-вторых, вычисление констант равновесия с использованием значений энергии образования Гиббса требует осторожности, так как даже в самых подробных справочниках эти значения приведены не для всех соединений, а их точность невелика [1]. В связи с этим более приемлемые результаты дает использование для расчетов значений произведений активностей.

В-третьих, следует учитывать влияние на равновесное состояние системы процессов комплексообразования, характерных для химии водных растворов благородных металлов и реализующихся в ступенчатой ассоциации (диссоциации); в результате может образоваться не один комплекс, а два и более. В этом случае необходимо различать ступенчатые (частные) константы и полную константу равновесия, которая является произведением частных констант. Обработка результатов в этом случае требует обязательного использования коэффициентов активности ионов.

В-четвертых, в технической литературе встречаются различные наименования констант равновесия, характеризующих процессы комплексообразования. В частности, К. Б. Яцимирский и В. П. Васильев использовали значения «констант нестойкости», которые являются величинами, обратными «константам устойчивости» [7]. Значения показателей «констант нестойкости» (логарифмов этих констант, взятых с обратным знаком) равны логарифмам «констант устойчивости».

Значения констант равновесия в водных растворах ($\lg K$) для некоторых «прямых» реакций с участием соединений золота и серебра при стандартных условиях (нулевая ионная сила, $t = 25^\circ\text{C}$) [8]:

$\text{Au}^+ = \text{Au}^{3+} + 2e^-$	-47,37
$\text{Au}^+ + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Au}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 2e^-$	-51,50
$\text{Au}^+ + 2\text{H}_2\text{O} = \text{AuO}_{2\text{TB}} + 4\text{H}^+ + 3e^-$	-89,80
$\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$	13,51
$\text{Ag} + \text{H}_2\text{O} = \text{AgO}_{\text{TB}} + 2\text{H}^+ + e^-$	-30,12
$2\text{Ag}^+ + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Ag}_2\text{O}_{3\text{TB}} + 6\text{H}^+ + 4e^-$	-113,24
$\text{Au}^+ + 2\text{CN}^- = [\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	38,90
$\text{Ag}^+ + \text{CN}^- = \text{AgCN}$	15,66
$\text{Ag}^+ + 2\text{CN}^- = [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	20,48
$\text{Ag}^+ + 3\text{CN}^- = [\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$	21,40
$\text{Ag}^+ + 4\text{CN}^- = [\text{Ag}(\text{CN})_4]^{3-}$	21,90
$\text{Ag}^+ + \text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} = [\text{Ag}(\text{CN})\text{OH}]^- + \text{H}^+$	-0,80

Значения констант равновесия ($\lg K$) для системы $\text{Au} - \text{CN} - \text{H}_2\text{O}$ при $t = 25^\circ\text{C}$ («обратные» реакции [9]):

$\text{Au}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Au} + 3\text{H}_2\text{O}$	153,43
$\text{AuO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{Au} + 2\text{H}_2\text{O}$	118,40
$\text{Au}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3e^- = \text{Au} + 3\text{H}_2\text{O}$	73,94
$\text{Au}^+ + e^- = \text{Au}$	28,62
$\text{Au}^{3+} + 3e^- = \text{Au}$	76,03
$[\text{Au}(\text{OH})]^{2+} + \text{H}^+ + 3e^- = \text{Au} + \text{H}_2\text{O}$	77,95
$[\text{Au}(\text{OH})_2]^+ + 2\text{H}^+ + 3e^- = \text{Au} + 2\text{H}_2\text{O}$	78,45

$\text{Au}(\text{OH})_{3\text{aq}} + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{Au} + 3\text{H}_2\text{O}$	79,45
$[\text{Au}(\text{OH})_4]^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{Au} + 4\text{H}_2\text{O}$	91,22
$[\text{Au}(\text{OH})_5]^{2-} + 5\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{Au} + 5\text{H}_2\text{O}$	104,58
$[\text{Au}(\text{OH})_6]^{3-} + 6\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{Au} + 6\text{H}_2\text{O}$	120,55
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^- + \text{e}^- = \text{Au} + 2\text{CN}^-$	-9,48
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{Au} + 2\text{HCN}$	8,94
$\text{H}^+ + \text{CN}^- = \text{HCN}$	9,21
$\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$	-14,00
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	83,08

В табл. 12.2 приведены значения частных и общих «констант нестойкости» золота и серебра по данным К. Б. Яцимирского и В. П. Васильева [7].

Таблица 12.2

Значения констант нестойкости цианидных анионов золота и серебра [7]

Комплексный ион	Температура, °C	Ионная сила	k^*	pk	K^{**}	pK
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	18	0,3	—	—	$8 \cdot 10^{-23}$	21,1
$[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$	25	0,1–1,0	0,113	0,95	—	—
$[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$	25	0	0,20	0,70	$1,6 \cdot 10^{-23}$	21,8
$[\text{Ag}(\text{CN})_4]^{3-}$	25	0,1–1,0	3,18	-0,50	—	—
$[\text{Ag}(\text{CN})_4]^{3-}$	25	0	13,4	-1,13	$2,1 \cdot 10^{-21}$	20,68
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	—	—	—	—	$5,0 \cdot 10^{-39}$	38,3

* k – ступенчатая константа нестойкости, константа равновесия реакции $\text{MA}_n \leftrightarrow \text{MA}_{n-1} + \text{A}$ (где M – металл, A – анион).

** K – общая константа нестойкости, константа равновесия реакции $\text{MA}_n \leftrightarrow M + nA$.

Значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов (E^0 , В) некоторых реакций, возможных при цианировании [4, 8, 10]:

$\text{Au} - \text{e}^- \rightarrow \text{Au}^+$	1,88
$\text{AuCN} + \text{CN}^- - \text{e}^- \rightarrow \text{AuCN}\downarrow$	-0,31
$\text{Au} + 2\text{CN}^- - \text{e}^- \rightarrow [\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	-0,54
$\text{Ag} - \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^+$	0,80
$\text{Ag} + \text{CN}^- - \text{e}^- \rightarrow \text{AgCN}\downarrow$	-0,04
$\text{Ag} + 2\text{CN}^- - \text{e}^- \rightarrow [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	-0,29
$\text{Ag} + 3\text{CN}^- - \text{e}^- \rightarrow [\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$	-0,51
$(\text{CN})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{HCN}\uparrow$	0,37
$\text{CN}^- + 2\text{OH}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{CNO}^- + \text{H}_2\text{O}$	-0,76

На рис. 12.3 приведены диаграммы Пурбэ [11] для систем CN – H₂O и Au – CN – H₂O при 25 °С. Реакции и соответствующие им значения потенциалов, на основании которых построены диаграммы:

- a $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{OH}^- + \text{H}_2$, $E = -0,0591\text{pH} - 0,0295 \lg p_{\text{H}_2}$;
- b $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$, $E = -1,228 - 0,0591\text{pH} + 0,0147 \lg p_{\text{O}_2}$;
- 1 $\text{HCN}_{\text{aq}} \rightleftharpoons \text{CN}^- + \text{H}^+$, $\lg[\text{CN}^-]/[\text{HCN}] = -9,39 + \text{pH}$;
- 2 $\text{HOCN}_{\text{aq}} \rightleftharpoons \text{OCN}^- + \text{H}^+$, $\lg[\text{OCN}^-]/[\text{HOCN}] = -3,89 + \text{pH}$;
- 3 $\text{HOCN}_{\text{aq}} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{HCN}_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O}$,
 $E = 0,021 - 0,0591\text{pH} + 0,0295 \lg([\text{HOCN}]/[\text{HCN}])$;
- 4 $\text{OCN}^- + 3\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{HCN}_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O}$,
 $E = 0,136 - 0,0885\text{pH} + 0,0295 \lg([\text{OCN}^-]/[\text{HCN}])$;
- 5 $\text{OCN}^- + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{CN}^- + \text{H}_2\text{O}$,
 $E = 0,141 - 0,0591\text{pH} + 0,0295 \lg([\text{OCN}^-]/[\text{CN}^-])$;
- 6 $\text{AuO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Au}(\text{OH})_3$, $E = 2,630 - 0,0591\text{pH}$;
- 7 $\text{Au}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Au}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$, $\text{pH} = -1/3 \lg[\text{Au}^{3+}] - 0,693$;
- 8 $[\text{Au}(\text{CN})_2]^- + e^- \rightleftharpoons \text{Au}^+ + 2\text{CN}^-$, $E = 0,50 + 0,0591 \lg[\text{Au}(\text{CN})_2]^- -$
 $- 0,118 \lg([\text{CN}^-]_{\text{общ}} - 2[\text{Au}(\text{CN})_2]^-) + 0,118 \lg(4,93 \cdot 10^{-10} + [\text{H}^+])$;
- 9 $\text{Au}(\text{OH})_3 + 2\text{CN}^- + 2e^- + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons [\text{Au}(\text{CN})_2]^- + 3\text{H}_2\text{O}$;

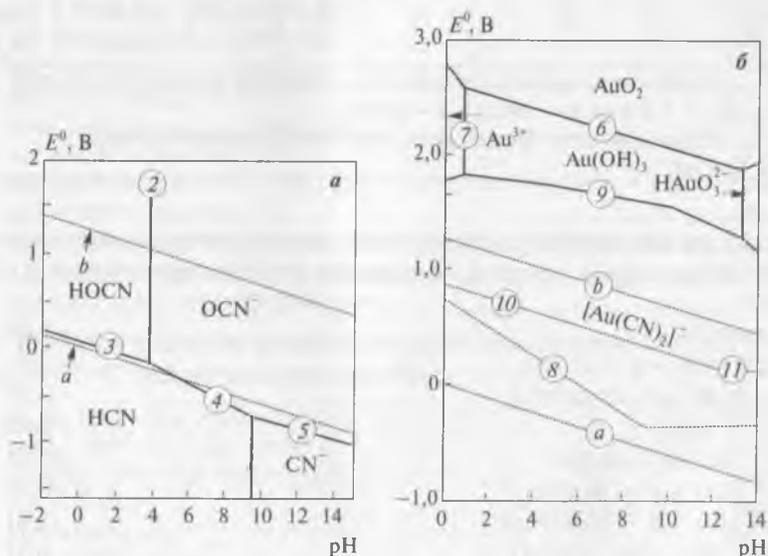


Рис. 12.3. Диаграммы Eh – pH для систем CN – H₂O (а) и Au – CN – H₂O (б) при 25 °С



$$E = 0,682 - 0,0591 \text{ pH} + 0,0295 \lg(p_{\text{O}_2}/[\text{H}_2\text{O}_2]);$$



В присутствии кислорода и в окислительных условиях HCN и CN⁻ окисляются до цианат-иона (см. рис. 12.3, а) в соответствии с реакциями:



В аэрируемых цианидных растворах скорость этих реакций чрезвычайно мала, однако может значительно вырасти при ультрафиолетовом облучении, нагревании, в результате жизнедеятельности бактерий и др. [2].

На рис. 12.4 изображена диаграмма, построенная на основе допущения стабильности дициана (CN)₂. В данном случае термодинамика указывает на возможность окисления HCN и CN⁻ при потенциалах от -0,2 до +0,5 В. Однако в реальных условиях эти соединения метастабильны и потенциалы их окисления значительно положительнее (1,0–1,2 В [5]).

Осseo-Асаре и Браун для построения диаграмм в координатах Eh – pH, lg[M] – pH и lg[CN] – pH разработали компьютерную программу, которая позволила получить более сложные построения и извлекать более полную информацию о процессах, сопровождающих

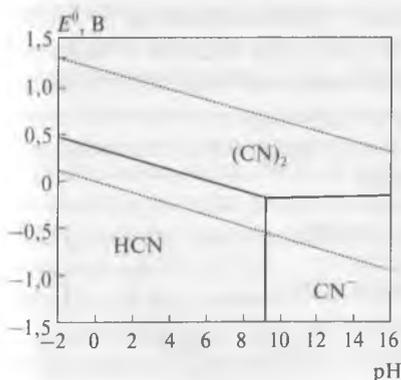


Рис. 12.4. Диаграмма Eh – pH для системы CN – H₂O при допущении стабильности (CN)₂.

Активности всех соединений равны единице, $p(\text{CN})_2 = 98 \text{ кПа}$, температура 25 °С

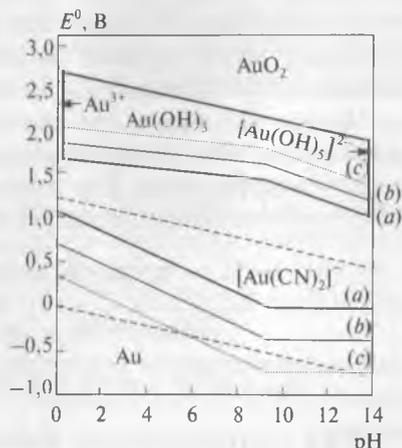


Рис. 12.5. Диаграмма Eh – pH для системы Au – CN – H₂O при 25 °С,

$[\text{Au}] = 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$ и $[\text{CN}]$, моль/дм³:

a – 10⁻⁶; b – 10⁻³; c – 1,0

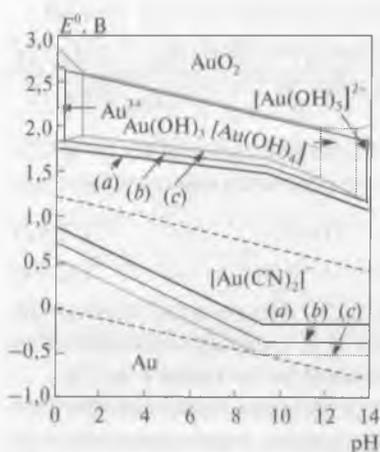


Рис. 12.6. Диаграмма $Eh - pH$ для системы $Au - CN - H_2O$ при $25^\circ C$, $[CN^-] = 10^{-3}$ моль/дм³ и $[Au]$, моль/дм³: $a - 1,0$; $b - 10^{-3}$; $c - 10^{-6}$

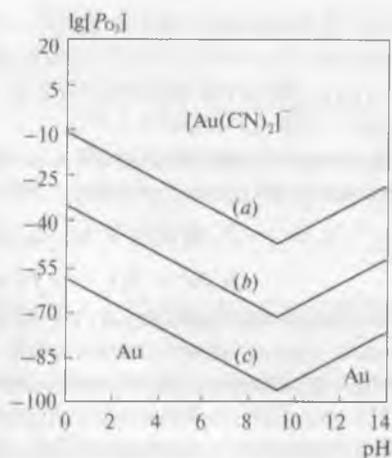
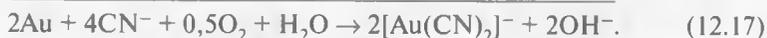


Рис. 12.7. Диаграмма $lg[P_{O_2}] - pH$ для системы $Au - CN - H_2O$ при $25^\circ C$, $[Au] = 10^{-3}$ моль/дм³ и $[CN^-]$, моль/дм³: $a - 10^{-6}$; $b - 10^{-3}$; $c - 1,0$

растворение золота и серебра при цианировании, а также при их выделении из растворов [12].

На рис. 12.5 и 12.6 приведены диаграммы, построенные с учетом изменяющихся концентраций золота и цианид-ионов [12]. Ясно видно, что при увеличении концентрации ионов CN^- на диаграммах $Eh - pH$ происходят существенные изменения, проявляющиеся в резком уменьшении устойчивости как золота, так и его оксидов и гидроксидов. На рис. 12.5 видно, что цианидный комплекс золота (I) занимает значительное поле устойчивости внутри зоны, ограниченной линиями устойчивости воды. В результате восстановления кислорода реакция окисления золота смещается вправо:



На $Eh - pH$ -диаграммах для системы с золотом видно, что поле устойчивости комплекса $[Au(CN)_2]^-$ расширяется при увеличении концентрации цианида и сжимается при росте концентрации растворенного золота – при этом воздействие цианид-ионов преобладает (см. рис. 12.5).

На рис. 12.7 приведена диаграмма, построенная в координатах $\lg[P_{O_2}] - pH$ при 25 °С, концентрации золота (I), равной 10^{-3} моль/дм³, и переменных концентрациях цианида [7]. Эти данные подтверждают высокую устойчивость комплексного цианида золота в присутствии кислорода. Из диаграммы также видно, что золото, в принципе, способно реагировать с цианид-ионами даже при низком давлении кислорода.

При оценке возможности протекания реакций обычно вычисляют убыль энергии Гиббса для стандартных условий, т. е. когда активности всех участников данной реакции равны единице. Однако на практике содержание компонентов раствора может изменяться в широких пределах.

Вместе с тем убыль энергии Гиббса для растворов любой концентрации может быть описана уравнением [1]

$$\Delta G = -RT(\ln K_0 - \ln M), \quad (12.18)$$

где K_0 — термодинамическая константа равновесия; M — константа, аналогичная K_0 , однако при активностях не равновесных, а исходных.

Уравнение (12.18) можно преобразовать:

$$\Delta G = -RT \ln K_0 + RT \ln M = \Delta G^0 + RT \ln M = \Delta G^0 + 2,3RT \lg M. \quad (12.19)$$

И. А. Каковским проведена оценка убыли энергии Гиббса окислительного воздействия кислорода, принимающего активное участие практически во всех реакциях, сопутствующих цианидному процессу, — от растворения до электролиза [1]. В качестве исходной для оценки принята реакция (12.15). Для нее

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln(1/[H^+]^2). \quad (12.20)$$

При температуре 298 К $\Delta G = -237,19 - 2 \cdot 5,7079 \lg[H^+]$. При активности ионов водорода, равной единице, $\Delta G = -237,19$ кДж, а окислительный потенциал кислорода $E = (-237,19/2) \cdot 96,487 = -1,229$ В. При $pH = 7$ значение $\Delta G = -237,19 - 2 \cdot 5,707 \lg[10^{-7}] = -157,28$ кДж ($E = -0,815$ В), а при $pH = 14$ получаем $\Delta G = -77,37$ кДж и $E = -0,401$ В.

Таким образом, при увеличении pH от 0 до 14 убыль энергии Гиббса реакций окисления кислородом изменилась на 319,64 кДж/моль, а окислительный потенциал — на 0,828 В, т. е. окислитель, по выражению И. А. Каковского, «сильно ослабел».

Библиографический список

1. Каковский И. А., Набойченко С. С. Термодинамика и кинетика гидрометаллургических процессов. — Алма-Ата : Наука, 1986. — 271 с.
2. Marsden J., House I. The chemistry of gold extraction. — New York : Horwood, 1993. — 597 p.
3. Lind C. // US Geol. Survey. 1970. Prof. Rep. N 700-D. P. 272–280.
4. Hiskej J., Alturi V. // Miner. Proc. Extr. Metall. Rev. 1988. Vol. 4. P. 95–144.
5. Lu J., Dreisinger D., Cooper W. // Hydrometallurgy. 2002. Vol. 66. P. 23–36.
6. Пещевицкий Б. И., Еренбург А. М., Белеванцев В. И., Казаков В. П. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. 1970. Вып. 4, № 9. С. 75–87.
7. Яцимирский К. Б., Васильев В. П. Константы нестойкости комплексных соединений — М. : АН СССР, 1959. — 205 с.
8. Zhang Y., Fang Z., Muhammed M. // Hydrometallurgy. 1997. Vol. 46. P. 251–269.
9. Xue T., Osseo-Asare K. // Metall. Trans. B. 1985. Vol. 16B. Sept. P. 455–463.
10. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. — М. : Химия, 1979. — 480 с.
11. Adams M. // SAIMM J. 1990. Vol. 90, N 2. P. 37–44.
12. Osseo-Asare K., Xue T., Ciminelli V. Solution chemistry of cyanide leaching systems in precious metals / ed. V. Kudryk, D. Corrigan, W. Liang. — Warrendale : TMS-AIME, 1984. P. 173–197.

Глава 13. Растворение золота в цианидных растворах: кинетика и механизм

Несмотря на длительность промышленного использования процесса цианирования золотосодержащих руд, механизм, характеризующий растворение золота, постоянно дебатировался и исследуется в трех основных направлениях:

- определение стехиометрии реакций и выявление стадии массопереноса, контролирующей общую скорость цианирования;
- определение природы пленок, пассивирующих поверхность золота;
- изучение влияния на процесс цианирования вмещающих минералов и примесей в твердой и жидкой фазах.

Вследствие длительности процесса цианирования факторы, влияющие на скорость и механизм растворения золота, стали объектами многих исследований. На первом этапе разночтение полученных результатов во многом было обусловлено использованием в экспериментах различных методов перемешивания и отсутствием воспроизводимости гидродинамической обстановки [1, 2]. Поэтому для сравнительной оценки результатов исследований стали использовать метод вращающегося диска [3], позволивший установить, что скорость растворения золота в цианидных растворах лимитируется транспортными стадиями — внешней диффузией кислорода или цианид-иона [4]. Вместе с тем позже было определено, что общая скорость процесса цианирования золота иногда может определяться медленной химической реакцией [5–8].

Показано, что главной причиной расхождения во взглядах на механизм цианирования является различная чистота золота и реагентов, использованных в экспериментах [1]. Этот вывод находится в соответствии с тем известным фактом, что ряд добавок к цианидному раствору ускоряют растворение золота. Среди таких добавок, в частности, свинец, таллий, висмут и ртуть [9].

Далее приведены основные теоретические модели, используемые для определения механизма процесса растворения золота в цианидных растворах¹.

13.1. Химическая теория, основанная на определяющем влиянии скорости диффузии реагентов

В основе этой теории находится изучение кинетики цианирования золота методом вращающегося диска. Этот метод основан на работах В. Г. Левича [3] и Д. А. Франк-Каменецкого [12]. При протекании гетерогенных реакций метод вращающегося диска обеспечивает равнодоступность поверхности растворения и позволяет математически связать массоперенос вещества с гидродинамической обстановкой.

Для вращающегося диска толщина диффузионного слоя δ определяется выражением, см:

$$\delta = 1,61 D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2}, \quad (13.1)$$

где D – коэффициент диффузии, см²/с; ν – кинематическая вязкость жидкости, см²/с; ω – угловая скорость, с⁻¹.

Удельный поток на 1 см² поверхности диска в секунду по уравнению Фика равен:

$$j = D(C_0 - C_n)/\delta, \quad (13.2)$$

где C_0 и C_n – объемная и поверхностная концентрации реагента соответственно, моль/см³.

Для диффузионного режима, когда скорость гетерогенной химической реакции выше скорости подвода реагента к поверхности раздела, $C_n = 0$, тогда

$$j = \frac{DC_0}{\delta} = \frac{DC_0}{1,61 D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2}} = 0,62 D^{2/3} \nu^{1/6} \omega^{1/2} C_0. \quad (13.3)$$

Тогда удельная скорость растворения вещества (металла) с поверхности диска равна:

$$V = j/n = 0,62 D^{2/3} \omega^{1/2} C_0 / n \nu^{1/6} \quad (13.4)$$

(n – стехиометрический коэффициент поверхностной реакции), или в логарифмической форме:

$$\lg V = \lg C_0 + \lg(0,62 D^{2/3} \omega^{1/2} C_0 / n \nu^{1/6}). \quad (13.5)$$

¹ Особенности кинетики растворения золота в условиях кучного цианирования, а также модели, характеризующие механизм этого процесса, описаны, например, в работах [10, 11].

Уравнение (13.4) содержит две переменные величины, определяющие удельную скорость растворения: ω — окружную скорость вращения металлического (золотого) диска и C_0 — концентрацию химически активного реагента (цианида или кислорода).

Отсюда следует, что в случае, если скорость поверхностной реакции определяется скоростью диффузии цианид-иона к поверхности диска, наклон прямой на графике, построенном в координатах $\lg V - \lg C_0$, будет соответствовать единице.

При высоких концентрациях цианида наклон прямой равен нулю. Это указывает на то, что скорость поверхностной реакции лимитируется диффузионным переносом кислорода к поверхности диска.

На рис. 13.1 приведены гипотетические графики, построенные в координатах $V = f(\omega^{1/2})$ и характеризующие возможные варианты реакций процесса растворения.

Использование метода вращающегося диска определило традиционные представления о растворения золота в цианидных растворах как о механизме, основанном на определяющем влиянии скорости диффузии реагентов (ионов цианида или молекул кислорода) в двойном гидродинамическом слое.

Другими признаками протекания процесса растворения в том или ином режиме могут быть значения энергии активации и экспериментально полученной скорости растворения, которую сравнивают с теоретической. Однако в случае образования на реакционной поверхности промежуточных продуктов в виде пленок к использованию этих критериев следует подходить осторожно. Возможны ситуации, когда значения энергий активации для реакций, протекающих в диффузионном и кинетическом режимах, практически совпадают, а полученная экспериментально константа скоро-

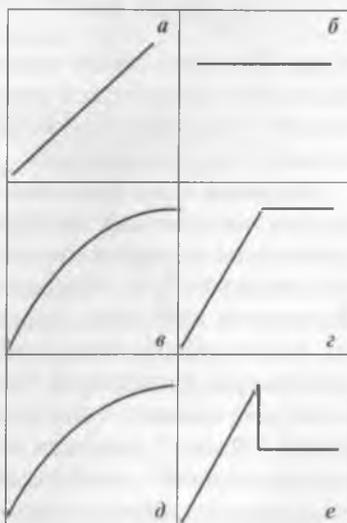


Рис. 13.1. Возможные варианты зависимости удельной скорости растворения V от числа оборотов диска ω для диффузионного (а), кинетического (б) и смешанного (в) режимов растворения при резком (з) и главном (д) переходах процесса из диффузионной в кинетическую область и при пассивировании поверхности образующимися пленками (е)

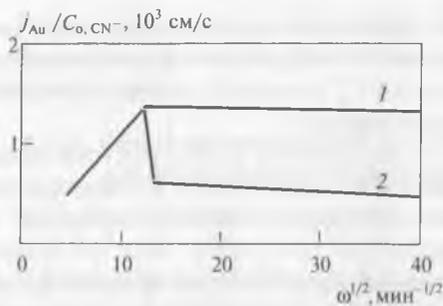


Рис. 13.2. Зависимость скорости растворения золота от скорости вращения диска при $t = 25^\circ\text{C}$ и $P(\text{O}_2)$, МПа: $1 - 0,021$; $2 - 0,101$

Позтому общая скорость растворения с определенного момента станет определяться самой медленной стадией — диффузией через пленку, пассивирующую растворение, и не будет зависеть от интенсивности перемешивания.

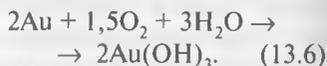
Реакции этого типа являются псевдокинетическими, т. е. информация, полученная экспериментально, приводит к выводам, не отвечающим существу процесса. Иллюстрацией этому служат данные, полученные И. А. Каковским и Ю. Б. Холманских (рис. 13.2) [14]. В качестве величины, характеризующей скорость растворения золота, было выбрано отношение удельного потока металла \bar{j}_{Au} к объемной концентрации цианида. Так как эта концентрация была невелика, то в системе цианид — воздух (кривая 1) начиная от скорости вращения диска 150 мин^{-1} скорость процесса стала определяться псевдокинетической стадией — диффузией через пленку. При использовании чистого кислорода пленка становилась толще, что приводило к снижению скорости растворения (кривая 2)¹.

13.2. Теория корродирующего гальванического элемента

Существенным дополнением теории, объясняющей процесс растворения золота в цианидных растворах с чисто химических позиций, является электрохимическая теория, основанная на принципе действия корродирующего гальванического элемента (рис. 13.3). Со-

сти реакции может быть меньше теоретической [13].

Так, при растворении золота в цианидных растворах помимо основной реакции может протекать и побочная [13]:



Образовавшийся гидроксид золота (III) создает дополнительное диффузионное сопротивление, так как медленно растворяется в цианидном растворе.

¹ Имеются и другие ограничения, которые необходимо учитывать при использовании модели Левича: наличие химически и гальванически модифицированной поверхности золота, окисление цианида пероксидом водорода и др. [15].

гласно этой теории, на поверхности металла в растворе существуют локальные электрохимические ячейки, что обусловлено неодинаковыми энергетическими уровнями электронов в различных точках поверхности из-за наличия дефектов, примесей атомов других металлов, внутренних напряжений и др. Отличие электрохимического механизма от химического состоит в том, что реакция взаимодействия металла с реагентом при коррозии разделяется на два самостоятельных процесса:

- анодный переход металла в раствор с выделением электронов;
- катодная ассимиляция электронов деполяризатором.

Возможность такого разделения общей реакции коррозии обусловлена электронной проводимостью у металла и ионной проводимостью у раствора. При коротком замыкании такого микрогальванического элемента его э.д.с. станет равна нулю, а плотность тока и, следовательно, скорость электродных процессов достигнут максимально возможного значения. На рис. 13.4 такому состоянию соответствует общий потенциал электродов E , равный $E_2 - E_1$, и плотность тока [17]

$$i_{\max} = -i_{\max}^k = i_{\max}^a \quad (13.7)$$

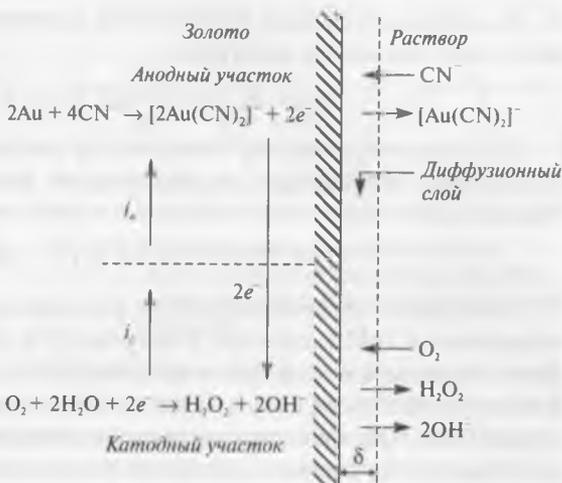


Рис. 13.3. Схема, характеризующая работу электрохимической ячейки на поверхности золота при контакте с кислородсодержащим цианидным раствором [16]: i_a – анодный ток, i_c – катодный ток

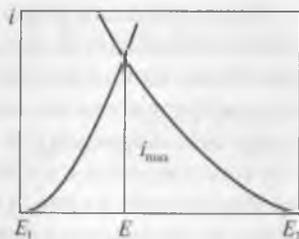


Рис. 13.4. Поляризационная диаграмма работы гальванического элемента: E_1 – потенциал анода; E_2 – потенциал катода; i – плотность тока

На анодных участках поверхности золота образуется комплексный ион и освобождается электрон:



На катодных участках поверхности золота, к которым перетекают электроны¹, происходит восстановление растворенного кислорода с образованием пероксида водорода и гидроксил-ионов:



Электрохимический механизм растворения золота был продемонстрирован в 1947 г. опытом Томпсона [19]. Шарики золота (120 мкм) были погружены в желатинизированный раствор цианида калия. Кислород вводился так, что он диффундировал только в одном направлении. При электрохимическом механизме растворения, т. е. при раздельном протекании катодной и анодной реакций, на поверхности, обращенной к потоку кислорода, очевидно, должна протекать та реакция, в которой кислород участвует, т. е. катодная, и эта часть поверхности частиц не должна подвергаться коррозии. Действительно, оказалось, что шарики золота растворяются со стороны, противоположной току кислорода (рис. 13.5).

Когда скорость диффузии велика, общая скорость процесса растворения определяется медленной электрохимической реакцией. Однако при больших плотностях тока скорость реакции настолько возрастает, что диффузия уже не может обеспечить подвод реагирующих веществ, и процесс переходит в диффузионную область. Работа короткозамкнутого элемента в этом случае может быть представлена диаграммой, изображенной на рис. 13.6 [16]. Скорость электродной реакции и процесса в целом ограничена предельной плотностью тока i_0 , значение которой определяется скоростью диффузии.

Вагнер и Трауд в 1938 г. первыми предложили концепцию смешанного потенциала, при котором анодный и катодный токи в фазе, проводящей электроны, равны и противоположны по знаку

¹ «Классический» электрохимический механизм растворения металлов и минералов постулирует, что катодные и анодные участки на растворяющейся поверхности физически разделены, а передача электронов происходит через объем твердого тела. Движущей силой передачи электронов должна быть разница электрических потенциалов анодных и катодных участков, однако механизм предусматривает наличие на поверхности растворения только одного (смешанного) потенциала. Поэтому считается, что анодные и катодные центры находятся в каждой точке поверхности растворения, где обе полуреакции, определяющие передачу электронов, протекают одновременно [18].

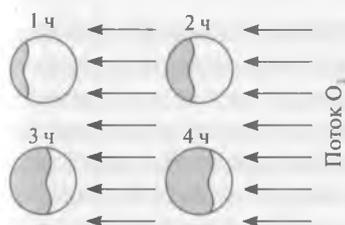


Рис. 13.5. Схема опыта Томпсона

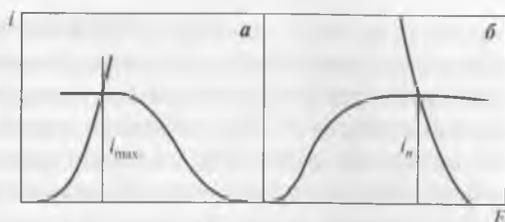


Рис. 13.6. Поляризационные диаграммы работы короткозамкнутого элемента при диффузионном контроле катодного (а) и анодного (б) процессов

заряда (см. приложение 3) [20]. В 1954 г. Кудрик и Келлог использовали эту концепцию для объяснения характерных особенностей кинетики растворения золота в цианидных растворах [4]. На рис. 13.7 представлены некоторые экспериментальные и расчетные данные, полученные этими исследователями. Анодные кривые, показывающие увеличение тока I с увеличением потенциала E , характеризуют растворение золота в растворах с различной концентрацией KCN. На рис. 13.7 также приведена поляризационная кривая, характеризующая разряд кислорода (воздуха) на соответствующих

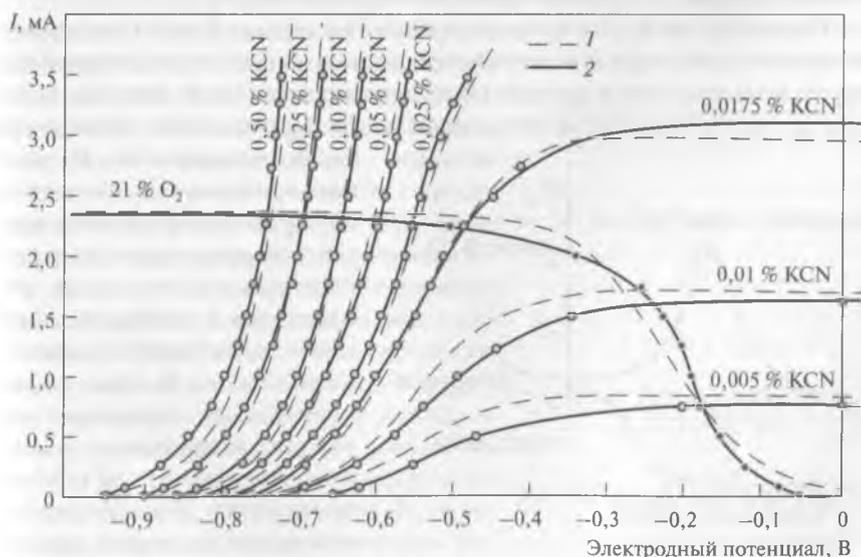


Рис. 13.7. Данные, характеризующие анодное растворение золота и катодный разряд кислорода: 1 – теоретический расчет; 2 – экспериментальные значения

участках золотого электрода. На ровных участках анодных кривых, где ток не зависит от напряжения, процесс растворения определяется диффузией через двойной слой. Величина плато при разных концентрациях KCN определяет зависимость скорости растворения от диффузии ионов CN^- . Ровный участок на катодной кривой соответствует области, где определяющей скоростью стадией является диффузия кислорода. Точке пересечения катодных и анодных кривых соответствует смешанный потенциал (рис. 13.8). Этот потенциал E_m и соответствующий ему ток i , определяющие скорость растворения золота, отвечают условиям:

$$E_a = E_c = E_m \text{ и } i_a = -i_c = i. \quad (13.10)$$

На рис. 13.7 видно, что при увеличении концентрации цианида процесс растворения переходит из стадии, контролируемой диффузией ионов CN^- , к стадии, контролируемой диффузией O_2 . Было также показано, что этот переход происходит и при фиксированной концентрации цианида и переменной концентрации кислорода.

Эксперименты Кудрика и Келлога определили диффузионный характер процесса и позволили разработать модель процесса растворения золота при совместном рассмотрении уравнений, характеризующих диффузию и передачу заряда на поверхности [21].

Рассмотрение процесса цианирования с позиций работы коррозионного гальванического элемента не только имело теоретический интерес, но и позволило сделать некоторые практические выводы, которые не могут быть объяснены, если рассматривать этот процесс как

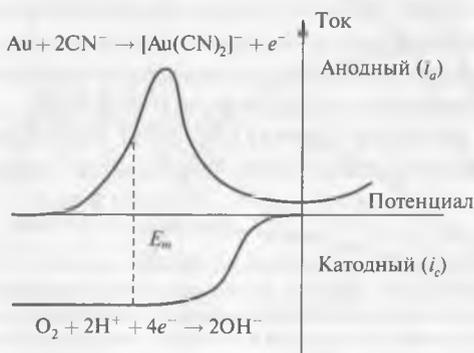


Рис. 13.8. Упрощенная схема модели смешанного потенциала, характеризующей растворение золота в цианидном растворе

чисто химический. В частности, таким образом можно объяснить наблюдаемое иногда ускорение процесса растворения золота, когда оно находится в контакте с другими электропроводящими минералами. В этом случае присутствие «чужого» минерала увеличивает катодную поверхность, на которой происходит восстановление кислорода, и может определить рост скорости растворения золота.

13.3. Теория поверхностной адсорбции

Основой для разработки данной модели растворения золота стало изучение кинетики цианирования с помощью микробаланса вращающегося кварцевого кристалла (метод RQCM) [22]. Преимуществами метода являются: высокая чувствительность при определении изменения массы образца (<10 нг), способность исследовать реакции на коротких временных интервалах и возможность изучения электрохимических реакций, сопровождающихся газовой выделением.

На рис. 13.9 показаны кривые, полученные методом RQCM и характеризующие убыль массы золота при его анодном растворении в сверхчистом реагенте и обычном — марки ч. д. а. Видно, что в первом случае золото находится в инертном состоянии. При более длительном эксперименте (40 мин) с использованием сверхчистого раствора определено увеличение массы анода, отнесенное к образованию пассивирующей пленки на основе AuCN. Показано, что скорость образования этой пленки больше скорости перехода $[\text{AuCN}]_{\infty}$ в $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, что и определяет отсутствие растворения золота.

Совершенно иным является поведение золота в растворе, содержащем цианид калия марки ч. д. а. (см. рис. 13.9, кривая 2), что определяется наличием катализатора, входящего в состав реагента.

Сопоставление зависимости скорости растворения золота от концентрации цианидного иона, полученной расчетным путем, с одной стороны, и с помощью экспериментов — с другой, показано на рис. 13.10 [1]. В соответствии с диффузионной теорией, при низкой концентрации цианида общая скорость процесса растворения золота лимитируется скоростью, с которой цианид-ионы диффундируют к поверхности раздела. Эта скорость с помощью уравнения Левича оценена на рис. 13.10 (линия 2). При высокой концентрации цианидных ионов скорость цианирования определяется диффузией кислорода к поверхности золота (см. рис. 13.10, линия 1). Однако экспериментальные данные (см. рис. 13.10, кривая 3) показывают, что скорость растворения золота в цианидном растворе (ч. д. а.) значительно ниже, чем предсказывается

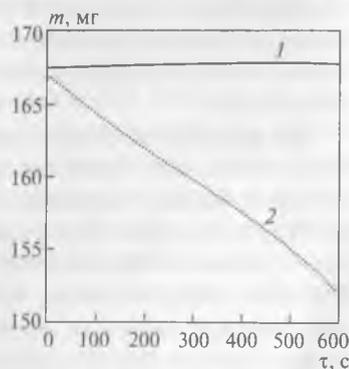


Рис. 13.9. Кривые, характеризующие скорость растворения золота в сверхчистых (1) и ч. д. а. (2) цианидных (20 ммоль/дм³) растворах. Метод RQCM, $n = 300$ мин⁻¹, $t = 25$ °C

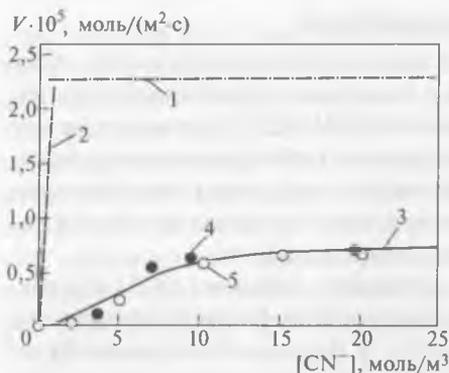


Рис. 13.10. Удельные скорости растворения золота:
 1–3 – расчетные при лимитирующей скорости диффузии кислорода (1), диффузии иона цианида (2), поверхностных реакций (3); 4, 5 – экспериментальные по данным работ [25] (4) и [23] (5)

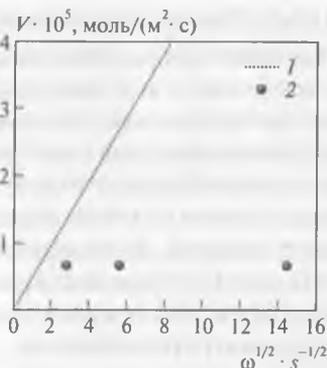


Рис. 13.11. Зависимости скорости растворения золота от интенсивности перемешивания, рассчитанные по уравнению Левича:
 1 – для лимитирующей скорости диффузии кислорода; 2 – условия эксперимента Джеффри и Ритчи [1].
 $[CN^-]_{\text{св}} = 20 \text{ ммоль/дм}^3, t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

диффузионной теорией, т. е. контролируется химической реакцией. Для подтверждения этого скорость цианирования золота была определена в виде функции от скорости вращения кварцевого кристалла в соответствии с методом RQCM (рис. 13.11). Видно, что скорость растворения золота в растворе цианида калия марки ч. д. а. не зависит от интенсивности перемешивания (приведены три экспериментальных результата).

Эксперименты с образцами чистого золота показали, что скорость его растворения значительно меньше, чем это предсказывается теорией для процесса, скорость которого лимитируется внешней диффузией. При этом в растворах, насыщенных воздухом, скорость реакции не имеет первого порядка по цианидному иону или кислороду, что свойственно диффузионному контролю. На рис. 13.10 (кривая 3) видно, что скорость растет до значения плато¹ [23]. Наклон этой кривой при низких концентрациях цианида близок к нулевому значению, что указывает на порядок взаимодействия больше единицы. Значение плато соответствует удельной скорости растворения $\sim 0,7 \cdot 10^{-5}$ моль/($\text{м}^2 \cdot \text{с}$), что значительно меньше, чем для процесса растворения золота, контроли-

¹ Использован вращающийся дисковый электрод.

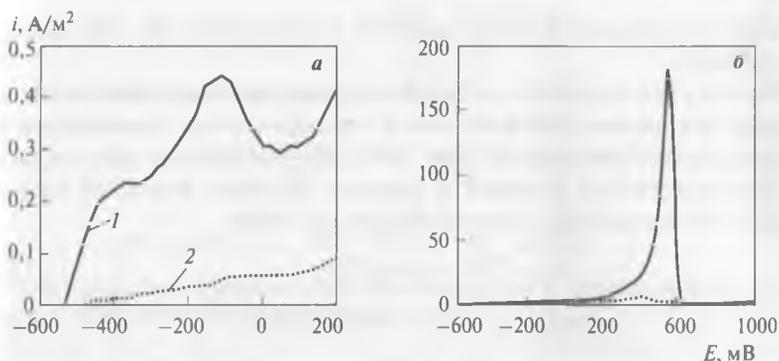


Рис. 13.12. Поляризационные кривые при окислении золота в сверхчистых (1) и ч. д. а. (2) растворах при скорости вращения электрода 300 мин^{-1} , скорости изменения потенциала 1 мВ/с и $t = 25^\circ \text{C}$. Концентрация цианида: а – 20 ммоль/дм^3 ; б – 100 ммоль/дм^3

руемого диффузией кислорода (расчет сделан для двухэлектронного восстановления) или цианида (при потреблении двух цианид-ионов на один атом золота) [24, 25].

Значения энергии активации при анодном растворении золота в водных щелочных цианидных растворах составляют $47\text{--}55 \text{ кДж/моль}$ [26], в то время как для диффузионно-контролируемых взаимодействий – $5\text{--}20 \text{ кДж/моль}$.

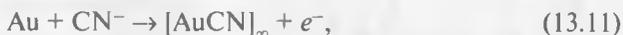
В работе [1] показано, что взаимодействие между химически чистым (99,99 %) золотом и «сверхчистым» цианидом калия¹ в присутствии кислорода не приводит к заметному растворению, т. е. не реализуется классическая реакция цианирования. Плотность тока, характеризующая анодную полуреакцию (окисление золота), при использовании сверхчистого цианида очень мала (см. рис. 13.12) и лишь слабо изменяется при смещении прилагаемого потенциала в сторону более положительных значений². Эти данные показали, что окисление золота в сверхчистом цианидном растворе имеет малую скорость, а в растворах сравнения (NaCN марки ч. д. а.) – высокую, что позволило

¹ Аналитические количественные характеристики реагента не приведены, однако отмечено, что в первую очередь очистка производилась от свинца и хлоридов, так как первый является катализатором растворения золота, а хлориды способны прочно адсорбироваться на его поверхности, влияя на скорость цианирования.

² «Стартовая» область потенциалов ($\sim 400 \text{ мВ}$) при проведении измерений (с помощью вращающегося электрода) была выбрана потому, что при этих значениях кислород принимает участие в растворении золота.

отнести эту разницу на счет наличия микропримесей, катализирующих процесс.

Вместе с тем скорость катодной полуреакции (восстановление кислорода) при взаимодействии золота со сверхчистым цианидным раствором существенно растет (рис. 13.13). Это позволило сделать вывод, что лимитирующей стадией в данных условиях является скорость анодной полуреакции, протекающей в два этапа:



В сверхчистом растворе именно реакция (13.12) является наименее развитой (в отличие от растворов ч. д. а.). Это вызвано тем обстоятельством, что структура осадка $[\text{AuCN}]_\infty$ на поверхности золота определяется плотноупакованными параллельными цепями $(-\text{Au}-\text{CN}-\text{Au}-\text{CN}-)_\infty$, в составе которых анион CN^- действует как бидентатный лиганд [27], а каждый атом золота связан с шестью другими [28]. В связи с этим предположено, что AuCN -цепи могут разрушаться только при наличии активных центров — валентно-ненасыщенных атомов золота на конце цепи. В случае сверхчистого цианидного раствора

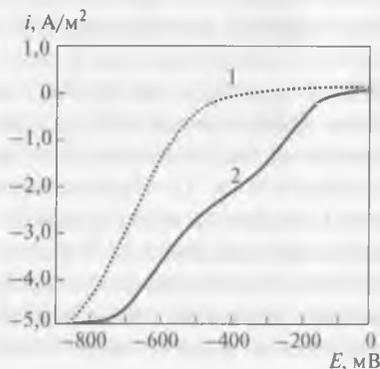


Рис. 13.13. Поляризационные кривые для золота в растворах, насыщенных воздухом, в отсутствие (1) и при наличии (2) сверхчистого цианида (20 ммоль/дм³). Окружная скорость вращения электрода 300 мин⁻¹, скорость изменения потенциала 1 мВ/с, температура 25 °С

концентрация таких «концевых» атомов золота мала, что и определяет низкую скорость растворения (рис. 13.14, а). Если же само золото является недостаточно чистым, его поверхность будет частично занята другими атомами и в этих локальных зонах не будет образовываться осадок $[\text{AuCN}]_\infty$. Это определит более короткую длину цепи полимера $[\text{AuCN}]_\infty$ на каждом участке поверхности и повысит скорость взаимодействия золота с цианидным раствором. Аналогичная ситуация возникает, если в растворе содержатся какие-либо вещества, способные удерживаться поверхностью золота. Примером является Pb (II), который, выделяясь на золоте, блокирует образование

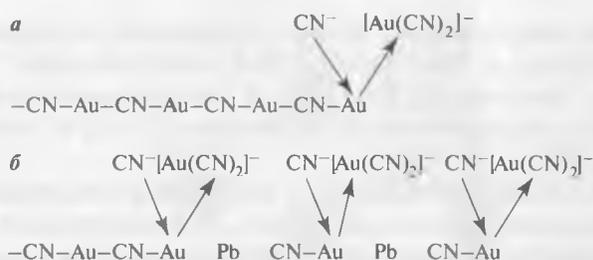


Рис. 13.14. Схема, иллюстрирующая растворение осадка AuCN, образующегося в отсутствие (а) и при наличии (б) Pb (II)

длинных цепей $[\text{AuCN}]_\infty$ (см. рис. 13.14, б). Это приводит к появлению на концах коротких цепей значительного количества атомов золота, к уменьшению толщины пленки $[\text{AuCN}]_\infty$ (вплоть до полного исчезновения) и к увеличению скорости цианирования.

В соответствии с представлениями Джеффри и Ритчи, в сильно загрязненных (производственных) растворах концентрация коротких цепей так велика, что скорость растворения становится слишком высокой для того, чтобы определяться доставкой цианида к реакционной поверхности. В этом случае реакция становится диффузионно-контролируемой и соответствует модели Кудрика – Келлога. В относительно чистом цианидном растворе (ч. д. а.) концентрация коротких цепей (или ионов свинца) будет пропорциональна концентрации цианид-ионов, поэтому уравнение скорости растворения имеет вид:

$$d[\text{Au}(\text{CN})_2^-]/dt = k[\text{CN}^-]^2. \quad (13.13)$$

При использовании сверхчистого реагента общая скорость процесса растворения золота зависит от взаимодействия цианид-ионов с окончаниями цепей, и уравнение скорости принимает вид:

$$d[\text{Au}(\text{CN})_2^-]/dt = k\varphi[\text{CN}^-], \quad (13.14)$$

где φ – фактор, зависящий от поверхностной концентрации коротких цепей.

13.4. Модель поверхностной адсорбции с передачей заряда

Использование ИК-отражательной спектроскопии с Фурье-преобразованием подтвердило, что доминирующими соединениями на поверхности золота при растворении являются линейно адсорбированные цианид-ионы [29]. Применение сканирующей

туннельной микроскопии, метода дифракции низкоэнергетических электронов и Оже-электронной спектроскопии позволило выявить на поверхности золота слой адсорбированного $[\text{AuCN}]_{\infty}$ и кластерные образования на основе Au-CN с CN^- -мостиковой связью [23, 30].

Изучение поверхности золота с помощью сканирующей зондовой микроскопии помогло определить, что растворение имеет локальный характер и происходит на окончаниях структуры как в разбавленных, так и в концентрированных цианидных растворах. При этом установлено, что атомы золота перемещаются по поверхности [26, 31, 32], – это иллюстрируется схемой на рис. 13.15 [23]. В течение растворения атомы золота могут покинуть кристаллическую решетку и переходить в электролит по нескольким маршрутам: $(d) \rightarrow (a)$; $(d) \rightarrow (c) \rightarrow (a)$ или $(d) \rightarrow (c) \rightarrow (b) \rightarrow (a)$. Невысокая скорость растворения золота (по сравнению с классической теорией) и значительная энергия активации указывают на то, что лимитирующей может быть любая из этих поверхностных реакций.

Еще одним подтверждением этой теории является экспериментально установленное увеличение скорости растворения золота при введении в раствор активаторов на основе ароматических гетероциклических соединений [23]. В частности, показано, что микромолярные концентрации 1-метилимидазола ($\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$) способны увеличивать скорость растворения золота как в синтетических цианидных растворах, так и в рудных пульпах [33, 34].

Поверхностные активные центры на золоте могут быть представлены изломами (см. рис. 13.15) или наночастицами, содержащими очень малое число атомов. Показано, что высокая подвижность поверхностных атомов (при малой концентрации цианидных ионов) определяет сглаживание неровностей поверхности и способствует образованию кластеров золота [23]. Предположено, что наиболее активные центры расположены на изломах поверхности (см. рис. 13.15), что определяет образование кластеров вида Au_x (d_1, d_2, \dots, d_x), где d_1, d_2 и d_x обозначают соседние атомы золота [23]. Цианидный анион, быстро адсорбированный на плоской поверхности (b), перемещается к активным центрам, так как их адсорбционная способность выше из-за ненасыщенной координационной сферы золота (мало координационное число). Образующийся высокоактивный промежуточный комплекс имеет вид $[\text{Au}_x(\text{CN})_n]^{n-}$. Так как поверхность растворения в основном содержит «плоскостные» центры, при продолжении растворения промежуточные соединения

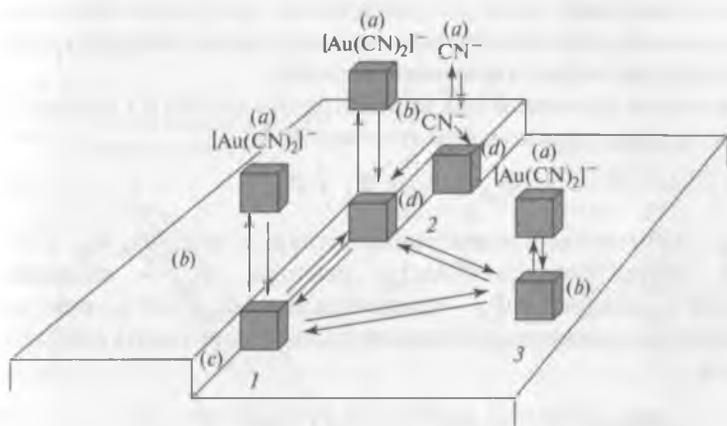


Рис. 13.15. Модель поверхности золота, характеризующая возможные пути протекания реакций при контакте с цианидными растворами:
 1 – активный центр у конца структуры (c); 2 – активные центры, расположенные на изломе (d); 3 – адатом (ион) на плоскости (b); атомы в составе электролита (a)

могут перестраиваться, взаимодействуя с цианидным лигандом, перемещаясь за счет диффузии к активным центрам на изломе по маршруту (b) → (d). Экспериментальные результаты объяснены наличием активных центров, содержащих два атома золота ($x = 2$) и обозначаемых как $Au_{2,d}$ [23].

Адсорбция CN^- -ионов на поверхности сопутствует анодному растворению золота и происходит в несколько этапов, формально соответствующих реакциям [16, 27]:



Таким образом, CN^- -ион адсорбируется на поверхности золота (b), образуя $Au(CN^-)$ и за счет поверхностной диффузии определяет равновесие в системе с реакциями, учитывающими наличие активных центров:



Предполагаемый механизм растворения предусматривает, что один или несколько «дополнительных» цианид-ионов адсорбируются у активного центра, образуя мостиковые связи¹.

Балансовое уравнение для концентрации активных центров на поверхности золота можно написать в виде [23]:

$$\Phi_{об} = \Phi_{db} + \Phi_{d_1} + \Phi_{d_2}, \quad (13.20)$$

где $\Phi_{об}$ – суммарная концентрация активных центров, Φ_{db} – концентрация «металлических» ($Au_{2(d)}$) центров, Φ_{d_1} – концентрация $Au_{2(d)}(CN^-)_2$ -центров и Φ_{d_2} – концентрация $Au_{2(d)}(CN^-)_3$ -центров.

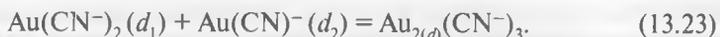
Скоростьюопределяющей стадией растворения золота соответствует реакция



после чего следует быстрый перенос заряда:



и регенерация активных центров:



На рис. 13.16 приведены вольтамперограммы, характеризующие растворение золота и восстановление кислорода [23]. Зависимости для кислорода получены с использованием растворов, насыщенных воздухом, при наличии и в отсутствие цианид-ионов. Значения смешанного потенциала, измеренные для открытого контура, составили от $-0,4$ до $-0,7$ В, что значительно отрицательнее значений потенциалов, определяемых пересечением кривых (см. рис. 13.16), характеризующих растворение золота и восстановление кислорода (в отсутствие цианида). На рис. 13.16 также видно, что в данной области значений потенциалов кривые, характеризующие растворение золота, почти параллельны оси абсцисс, что соответствует механизму, в соответствии с которым скоростьюопределяющими являются поверхностные реакции, мало зависящие от значения потенциала.

Скорость процесса цианирования золота и серебра определяется взаимосвязанными электрохимическими реакциями, включая анодное растворение металла и катодное восстановление кислорода. Однако в

¹ Вместе с тем показано (см. приложение 4), что передача электронов при растворении металлов и минералов может происходить за счет эффекта туннелирования без стадии адсорбции на поверхности промежуточного активированного комплекса.

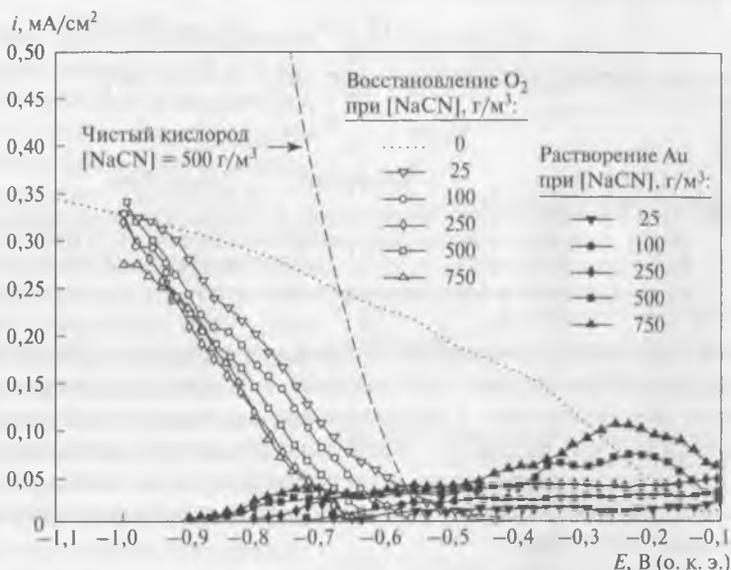


Рис. 13.16. Вольтамперограммы, характеризующие растворение золота и восстановление кислорода при разных концентрациях цианида. Температура 24 °С, рН = 10,5, $\omega = 300 \text{ мин}^{-1}$ при диаметре дискового электрода 1,4 см [23]

поведении этих металлов имеются серьезные различия, иллюстрируемые данными, приведенными на рис. 13.17 [35], откуда видно, что «кислородная» кривая и значения смешанного тока для золота расположены значительно ниже, чем для серебра. Это различие определяется тем, что при данных условиях растворение золота в основном зависит от передачи заряда, в то время как для серебра — от диффузии кислорода.

Восстановление кислорода на металлическом катоде является комп-



Рис. 13.17. Сравнение процессов растворения золота и серебра в цианидном растворе ($[\text{CN}] = 0,01 \text{ моль/дм}^3$) и относительное расположение кривых, характеризующих восстановление кислорода: 1 — кислород (Ag + воздух); 2 — кислород (Au + воздух)

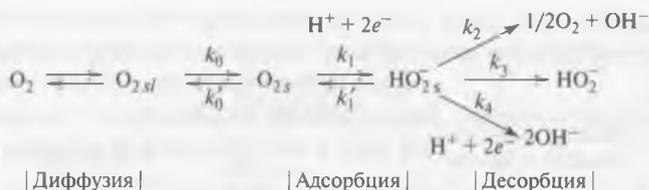


Рис. 13.18. Схема массопереноса кислорода при двух- и четырехэлектронной реакциях [37, 38]: O_{2sl} – кислород в водной фазе у поверхности металла; O_{2s} и HO_2^- – адсорбированные состояния; k_0-k_2 , $k'_0-k'_3$ – константы двухэлектронного процесса; k_0-k_4 – константы четырехэлектронного процесса

лексным процессом, зависящим от природы металла и pH раствора. Модель, характеризующая этот процесс в условиях цианирования, включает восстановление с образованием промежуточного продукта электрохимической реакции – пероксида. На кривых, построенных в координатах ток – напряжение, ясно проявляются две волны, отражающие ступенчатое восстановление кислорода на поверхности золотых и серебряных электродов.

При пероксидном «маршруте» кислород диффундирует к поверхности электрода, где при данном потенциале устанавливается его постоянная поверхностная концентрация. После этого могут реализоваться двух- и/или четырехэлектронная реакции [35]:



Каталитическое разложение пероксида по реакции (13.24) является электрохимическим процессом, зависящим от потенциала и являющимся суммой двух реакций, одна из которых выделяет электроны ($\text{HO}_2^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}^+ + 2e^-$), а вторая (13.25) – потребляет.

На рис. 13.18 приведена схема, характеризующая двух- и четырехэлектродные процессы применительно к процессу цианирования [35, 36], а на рис. 13.19 показаны удельные скорости растворения, определенные с помощью вращающихся дисковых золотых [23, 25] и серебряных [37] электродов. На рис. 13.19 видно, что скорость растворения серебра постоянно растет, приближаясь к максимуму, соответствующему четырехэлектронному обмену для кислорода. Для золота максимум достигается при относительно низкой скорости растворения, после чего перестает действовать увеличение концентрации цианида (удельная скорость растворения серебра в данных условиях в семь раз выше).

Рис. 13.20 характеризует данные, полученные для серебряного электрода. Видно, что при концентрации $\text{NaCN} > 200 \text{ мг/дм}^3$ значение смешанного потенциала в основном определяется второй (четырёхэлектронной) волной, характеризующей восстановление кислорода [35]. При $[\text{NaCN}] = 25 \text{ мг/дм}^3$ ток растворения серебра на 99 % определяется первой волной, в то время как при $[\text{NaCN}] = 490 \text{ мг/дм}^3$ — на 42 % первой и на 58 % второй волной. Эти результаты отражают одновременное протекание двух- и четырёхэлектронных процессов.

На рис. 13.21 показаны области существования потенциалов перенапряжения на золотом и серебряном электродах при цианировании, а на рис. 13.22 приведены катодные (первая и вторая волна) и анодные кривые для золота при разных концентрациях цианида [35]. Анодные кривые соответствуют смешанным потенциалам, определяющим первую волну восстановления кислорода, и скорости (смешанный ток), приближающейся к постоянному значению вне зависимости от концентрации цианида. Эти данные свидетельствуют, что золото растворяется в рамках двухэлектронного процесса.

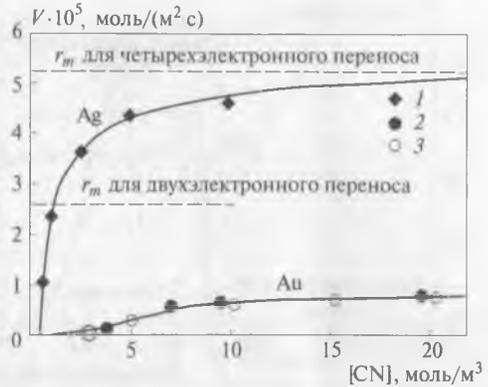


Рис. 13.19. Зависимость удельной скорости растворения золота и серебра от концентрации цианида: 1 — по данным [36]; 2 — по данным [25]; 3 — по данным [23].

$\omega(\text{Ag}) = 500 \text{ мин}^{-1}$, растворение золота не зависит от ω ; r_m — значение максимальной скорости

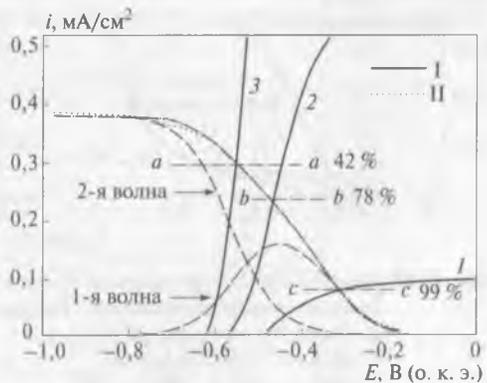


Рис. 13.20. Данные, характеризующие растворение серебра (I), восстановление кислорода (II) и плотности тока в сечениях a — a , b и c — c . Использован вращающийся серебряный электрод при $\text{pH} = 11$, $\omega = 300 \text{ мин}^{-1}$ и температуре 24°C . $[\text{NaCN}]$, мг/дм^3 : 1 — 25, 2 — 122, 3 — 490



Рис. 13.21. Соотношение между числом электронов, участвующих в процессе растворения золотого и серебряного электродов. Цианидные растворы насыщались воздухом, $\omega = 300 \text{ мин}^{-1}$, температура 24°C

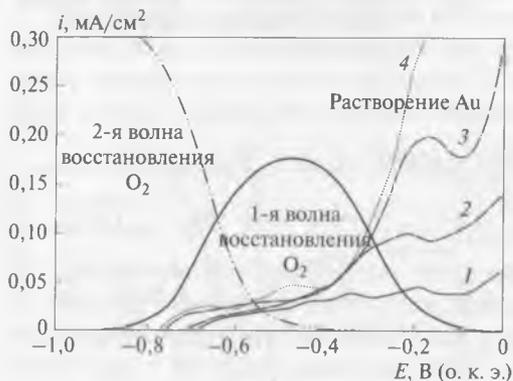


Рис. 13.22. Анодные кривые для золота (1-4) и две катодные волны для кислорода. Раствор насыщен воздухом при $\text{pH} = 10,5$ и $\omega = 300 \text{ мин}^{-1}$. $[\text{NaCN}]$, мг/дм^3 : 1- 100; 2- 250; 3- 500; 4- 700

На оба электродных процесса могут влиять ПАВ, содержащиеся в растворе [38]. Так, скорости окисления золота и восстановления кислорода значительно увеличиваются за счет ионов растворенного серебра (I), в то время как растворенные цианидные анионы, наоборот, снижают скорость восстановления кислорода. Для обоих электродных процессов влияние серебра (I) максимально проявляется при его концентрации $\sim 1 \text{ мг/дм}^3$ (при низких концентрациях цианидных ионов). При высоких концентрациях цианидных ионов эффект ослабевает, что свидетельствует о конкуренции между ними и ионами серебра за специфические центры на поверхности золота. Считается, что влияние серебра определяется замещением соединения золота (I) $[\text{AuCN}]_{\infty}$, пассивирующего поверхность, на менее устойчивый цианид серебра (I), причем это замещение может быть полным или частичным:



Рис. 13.23 характеризует анодные поляризационные кривые для чистого золота и его сплава с серебром в отсутствие и при наличии в ци-

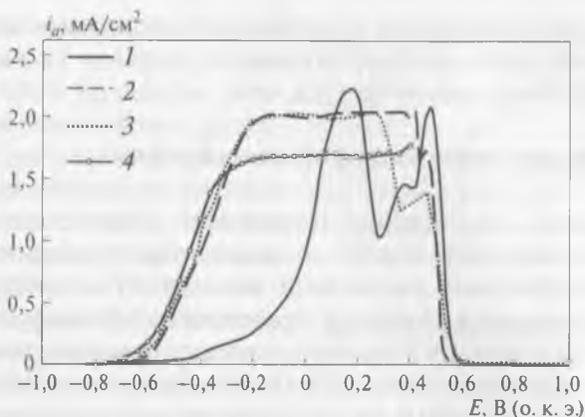


Рис. 13.23. Анодные поляризационные кривые, характеризующие растворение золота и его сплава (1 % Ag) при $[Ag(I)]$, мг/дм³:
1 – 0; 2 – 1; 3 – 3; 4 – Au – 1 % Ag

анидном растворе серебра (I) [38]. Очевидно, что наличие серебра (I) сдвигает потенциал в сторону отрицательных значений не менее чем на 350 мВ.

Рис. 13.24 иллюстрирует анодную плотность тока i_a при растворении золота без серебра (I) (кривая 1) и при $[Ag^+] = 1$ мг/дм³ (кривая 2) [38].

Восстановлению кислорода ($-i_c$) соответствуют кривые 3–6, при этом кривые 3 и 4 скорректированы с учетом наличия цианида ($i = -i_c + i_a$). Кривая 5 характеризует разряд кислорода на золоте в отсутствие в растворе как серебра (I), так и цианидного иона. Кривая 3 показывает заметное снижение процесса восстановления кислорода при равновесной концентрации $[NaCN] = 500$ мг/дм³, а кривая 4 – разряд кислорода на золотом электроде при совместном воздействии ионов цианида и серебра (ток

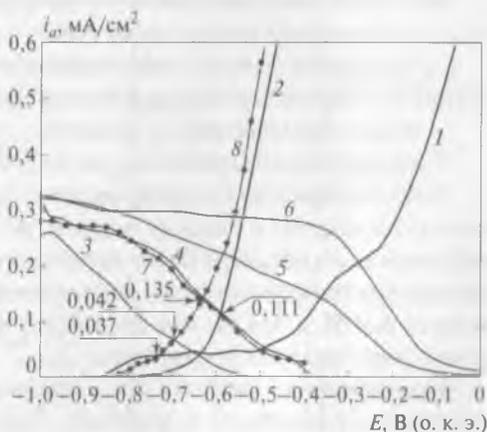


Рис. 13.24. Диаграмма ток – потенциал, характеризующая растворение чистого золота. Стрелки указывают на величину плотности тока (пояснения к кривым приведены в тексте)

сильно увеличился). Кривая 6 соответствует восстановлению кислорода в присутствии ионов серебра (без цианида), а кривые 7 и 8 получены для электрода на основе сплава Au + Ag.

13.5. Модель поверхностной хемосорбции

Предложено рассматривать растворение золота с позиций «химической поверхностной» модели, в основе которой находится адсорбция таких промежуточных соединений, как $\text{Au}(\text{OH})^0$ и $\text{Au}(\text{OH})(\text{CN})^-$ [15]. Модель, являющаяся развитием представлений Джеффри и Ритчи [1], сравнивается с моделью Вэдсворта, основанной на адсорбции, сопровождающейся передачей заряда [23]. Опубликованные данные о скорости растворения, основанные на химическом окислении ровной поверхности золота в чистом аэрированном цианидном растворе, позволили определить порядок реакции, равный 2,7 при низкой концентрации цианида. При более высоких концентрациях скорость реакции R достигает предельного значения $R_{\text{Au}(\text{lim})} = 7,3 \cdot 10^{-6}$ моль/($\text{м}^2 \cdot \text{с}$), после чего перестает зависеть от концентрации цианида и интенсивности перемешивания. Для объяснения этого принято, что процесс растворения золота включает образование $(\text{Au} \cdot \text{H}_2\text{O})_2(\text{CN}^-)_{2-3}(\text{O}_2)$ в гетерогенном редокс-переходном состоянии, которое обуславливает появление на поверхности золота растворимого промежуточного соединения $\text{Au}(\text{OH})(\text{CN})^-$.

Кислород восстанавливается до пероксида водорода, который может расходоваться на три процесса:

- окисление золота с образованием на поверхности аналогичного промежуточного соединения золота (I);
- окисление цианида до цианата;
- диспропорционирование на воду и кислород.

Образовавшееся адсорбированное промежуточное соединение золота (I) реагирует с цианид-ионами, результатом является десорбция и образование в растворе более устойчивого иона $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$. При низких концентрациях цианидного иона образуются нерастворимые пленки на основе AuOH и AuCN, что заставляет учитывать поверхностные реакции с участием этих соединений.

Предложенная модель устанавливает значения порядка реакции растворения золота ~ 3 и константы скорости $k_{\text{Au}} = 8,6 \cdot 10^{-6}$ моль/($\text{м}^2 \cdot \text{с}$). Последнее значение близко к полученному Вэдсвортом и др. ($k = 6,9 \cdot 10^{-6}$ моль/($\text{м}^2 \cdot \text{с}$)) в соответствии с моделью, основанной на массопереносе от активных поверхностных центров с последующей быстрой передачей заряда и одновременным двухэлектронным восстановлением

кислорода на поверхности золота [15, 23].

На рис. 13.25 приведена логарифмическая зависимость скорости реакции растворения золота от концентрации свободного цианида $[\text{CN}^-]_{\text{св}}$. Видно, что $\lg R_{\text{Au}}$ при высоких концентрациях цианида достигает предельного постоянного значения, не зависящего от интенсивности перемешивания.

На рис. 13.26 схематично приведены возможные варианты растворения золота в наокислороженных цианидных растворах в виде одновременно протекающих химических реакций восстановления кислорода и окисления золота (на два атома золота приходится одна молекула кислорода). Считается, что наиболее соответствует реальности вариант, изображенный на рис. 13.26, б, а два других варианта характеризуют крайние случаи.

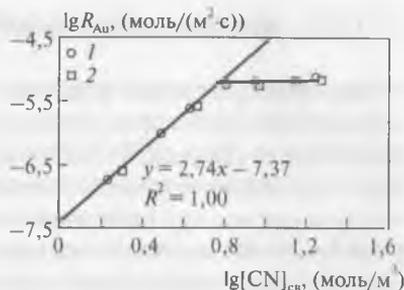


Рис. 13.25. Зависимость скорости окисления золота R_{Au} от концентрации цианида при 25 °С и рН: 1 – 10 [1]; 2 – 10,5 [23]

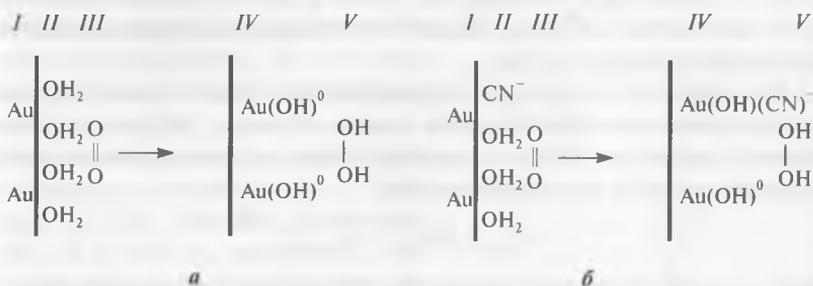
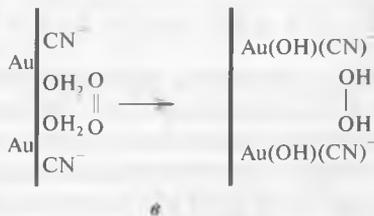


Рис. 13.26. Схема образования промежуточных соединений золота при поверхностных реакциях с участием кислорода [34]: а – цианид-ион не принимает участия в реакции; б – один цианид-ион присоединяется к одному поверхностному центру; в – два цианид-иона присоединяются к двум поверхностным центрам. I – поверхность золота; II – адсорбированная вода и/или цианид-ион; III – кислород; IV – соединения золота, адсорбированные в результате поверхностных реакций; V – пероксид водорода



13.6. Эмпирические модели

Все перечисленные модели, характеризующие растворение золота в цианидных растворах, основаны на гетерогенном характере взаимодействий, и уравнения, описывающие скорость растворения, учитывают сопротивление массопереносу. Такой детерминированный подход характерен для описания многих гидрометаллургических систем, в основном тогда, когда реагирующие вещества беспорядочно распределены в инертной матрице с относительно малой пористостью.

Противоположным подходом является использование «псевдогомогенных» моделей, основанных на эмпирических приближениях; в их основе лежит допущение о пренебрежимо малом сопротивлении массопереносу при растворении. Считается, что такой подход оправдан при описании процесса цианирования тонкоизмельченных золотосодержащих руд, когда значительное количество частиц золота становится доступным для выщелачивания [39]. Для описания кинетики процесса цианирования золота при комнатной температуре Бриттан предложил уравнение, основанное на псевдогомогенной модели [40]:

$$-r_{\text{Au}} = k(\text{Au}_s - \text{Au}_{s,\infty}); k = e^{k_1(\text{Au}_s - \text{Au}_{s,\infty}) - k_2}, \quad (13.28)$$

где $r_{\text{Au}} = d[\text{Au}]_s/dt$ – скорость растворения золота, $[\text{Au}]_s$ – исходное и $[\text{Au}]_{s,\infty}$ – остаточное содержание золота в руде. Это уравнение хорошо «работает» в ряде случаев, однако не учитывает влияния концентрации реагентов и размера частиц.

Для описания кинетики цианирования золота применительно к нескольким южноафриканским заводам Николь [41] предложил следующее уравнение второго порядка, также не учитывающее концентрацию реагентов и размера частиц:

$$-r_{\text{Au}} = k(\text{Au}_s - \text{Au}_{s,\infty})^2, \quad (13.29)$$

где k – константа, характеризующая общую скорость растворения.

Позже Ходоуин «усилил» это эмпирическое уравнение, введя поправки на влияние реагентов [42]:

$$-r_{\text{Au}} = k(\text{Au}_s - \text{Au}_{s,\infty})^\alpha; k = k_1 + k_2[\text{CN}^-] + k_3[\text{O}_2]; \text{Au}_{s,\infty} = k_4 - k_5[\text{O}_2], \quad (13.30)$$

где k – константа, характеризующая общую скорость растворения, k_i ($i = 1-5$) – константы, α – порядок реакции (при корректировке модели по экспериментальным данным составивший 1,89).

Линг и другие разработали эмпирическую модель, учитывающую раздельное влияние реагентов на скорость цианирования [43]:

$$-r_{\text{Au}} = k[\text{CN}^-]^\beta [\text{O}_2]^\gamma (\text{Au}_s - \text{Au}_{s,\infty})^\alpha \quad (13.31)$$

В соответствии с этой моделью порядок реакции для золота составляет 1,5. С помощью корректирующих экспериментов было показано, что $\beta = 0,81 \pm 0,10$, $\gamma = 0,73 \pm 0,09$ и $k = 0,0016 \pm 0,0002$. Это уравнение не учитывает размер частиц руды, однако может быть использовано для предварительного анализа процесса растворения.

В работе [39] влияние размера частиц на кинетику цианирования было изучено с использованием шести фракций упорной золотосодержащей руды из района Абитибиды (Канада). В результате экспериментов выведено следующее эмпирическое уравнение:

$$-r_{\text{Au}} = k_{\text{Au}} (\text{Au}_s - \text{Au}_{s,\infty})^\alpha [\text{CN}^-]^\beta [\text{O}_2]^\gamma, \quad k_{\text{Au}} = k_{\text{Au}_1} - k_{\text{Au}_2} d^\theta, \quad (13.32)$$

где d — значение среднего диаметра частиц руды; $[\text{Au}]_s$ и $[\text{Au}]_{s,\infty}$ — исходная и остаточная концентрации золота в твердой фазе; k_{Au} — константа, характеризующая общую скорость растворения; $[\text{CN}^-]$ и $[\text{O}_2]$ — концентрации свободного цианида и кислорода в растворе; α , β и γ — порядки реакции для каждого реагента, k_{Au_1} , k_{Au_2} и θ — константы. Величины $[\text{Au}]_s$, $[\text{Au}]_{s,\infty}$ и k_{Au} являются функциями от d .

Показано, что это уравнение имеет порядок 2,0 для золота, 1,0 — для свободного цианида и 0,25 — для растворенного кислорода.

Экспериментальные результаты и расчетные (в соответствии с уравнением (13.32)) данные приведены на рис. 13.27 [39] и, во-первых, свидетельствуют о правомерности использования эмпирической модели, во-вторых — определяют возможность оптимизации значения константы скорости k_{Au} за счет оценки объема частиц, так как $k_{\text{Au}} = f(d^\theta)$.

В заключение этой главы следует отметить, что эксперименты по изучению кинетики и механизма цианирования обычно проводят в условиях более про-

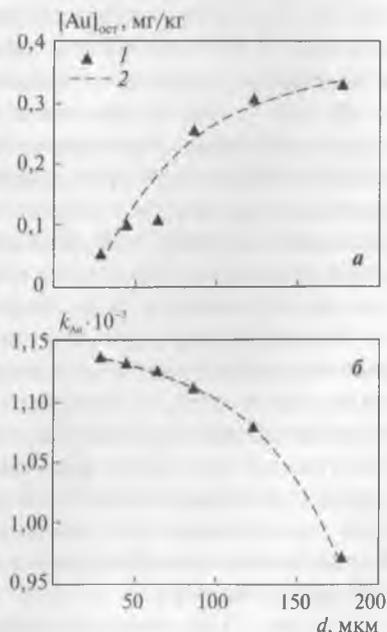


Рис. 13.27. Зависимость остаточного содержания золота в руде (а) и константы скорости растворения (б) от среднего диаметра частиц руды: 1 — эксперимент; 2 — расчет

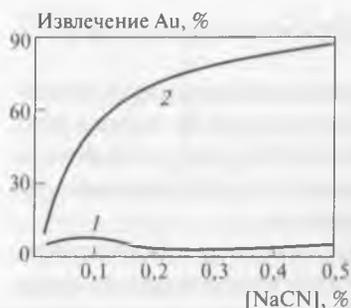


Рис. 13.28. Растворение рудного золота при различных концентрациях цианида и парциальных давлениях кислорода:
 1 – 0,021 МПа, в атмосфере воздуха;
 2 – 0,7 МПа, в атмосфере сжатого кислорода

стых, чем реальные. В частности, вместо руды, содержащей золотины разной степени дисперсности и различного лигатурного состава, в лабораторных условиях используют образцы из химически чистых золота и серебра, к тому же правильной геометрической формы. Цианидные растворы обычно являются чистыми (на уровне ч. д. а.), тогда как производственные растворы (в составе пульпы) содержат значительное количество примесей, существенно влияющих на ход процесса. Как правило, полученные кинетические модели не учитывают наличие в реальных пульпах ионов и минералов, способных взаимодействовать с цианидными растворами и золотом¹, а также образование пас-

свирующих пленок неорганического и органического происхождения.

Вместе с тем экспериментально полученные закономерности создают устойчивые ориентиры при проведении последующих технологических испытаний различного масштаба на реальных объектах; это помогает при определении оптимальных параметров процесса, экономит время и деньги. Зная механизм растворения благородных металлов в цианидных растворах, можно наметить пути дальнейшего повышения интенсивности растворения.

Когда общая скорость процесса растворения определяется скоростью диффузии, а концентрация цианида равна оптимальной (или выше нее), в промышленных условиях интенсифицировать процесс цианирования золота можно лишь путем повышения концентрации кислорода в растворе. Так как растворимость кислорода прямо пропорциональна его парциальному давлению, выщелачивание при повышенном давлении кислорода должно сопровождаться увеличением оптимальной концентрации цианида и скорости растворения золота.

На рис. 13.28 показано извлечение рудного золота в раствор в зависимости от концентрации NaCN и парциального давления кислорода [16]. Эти результаты показывают, что с повышением давления кис-

¹ Так, например, показано, что в реальных цианидных пульпах следует учитывать гальваническое взаимодействие между золотом и сульфидными минералами [44].

лорода скорость растворения возрастает и достигает максимума при более высоких концентрациях цианида.

Испытания золотых руд различных типов свидетельствуют о том, что выщелачивание при повышенном парциальном давлении кислорода позволяет увеличить скорость процесса в десятки раз. В качестве примера на рис. 13.29 представлены результаты выщелачивания золотосодержащей руды при давлении воздуха 0,021 и 0,7 МПа.

Особняком стоит процесс цианирования под давлением кислорода, используемый в промышленном масштабе [45].

Испытания золотосодержащих руд различных типов показали, что при повышенном давлении кислорода скорость растворения золота увеличивается во много раз. Так, в экспериментах И. Н. Плаксина, проведенных еще в 1937 г., было определено, что автоклавное цианирование при давлении воздуха 0,7 МПа увеличивало скорость растворения золота из кварцево-глинистой руды в 10 раз, из охристой руды — в 24 раза и из упорной сульфидной руды — в 36 раз [46].

В начале 1980-х гг. фирмой «Лурги» (ФРГ) был разработан процесс непрерывного цианирования, основанный на использовании автоклавов трубного типа общей длиной 1,5 км.

По сравнению с автоклавами других типов (горизонтальные, вертикальные, сферические) аппараты трубного типа имеют следующие преимущества [47, 48]:

- обеспечивают высокие линейные скорости потока пульпы, что определяет интенсивный массо- и теплообмен;
- время растворения значительно (в 10–25 раз) снижается, что резко увеличивает производительность;
- трубные автоклавы эффективны для всех фазовых композиций (жидкость — твердое, газ — твердое, жидкость — газ), что важно в случае цианирования золотосодержащих руд;
- в аппаратах этого типа отсутствует обратное перемешивание.

При проведении испытаний процесса трубного автоклавного цианирования обработке подвергалась руда (кварцевый конгломерат), содержащая 17,6 г Au/т [48]; для получения сравнительных данных параллельно использовали стандартное цианирование той же руды при

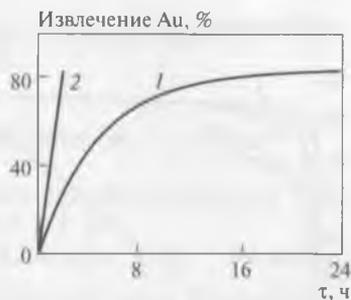


Рис. 13.29. Выщелачивание золота из руды при различных давлениях воздуха, МПа: 1 — 0,1; 2 — 0,7



Рис. 13.30. Влияние времени цианирования и давления кислорода на степень извлечения золота при 20 °С:
 1 – атмосферное давление;
 2 – $P_{O_2} = 0,5$ МПа; 3 – $P_{O_2} = 1,0$ МПа; 4 – $P_{O_2} = 5,0$ МПа;
 5 – $P_{O_2} = 20$ МПа

$pH = 11$, $[NaCN] = 0,02\%$ и $[CaO] = 0,4\%$. Результаты приведены на рис. 13.30. Видно, что при парциальном давлении кислорода 2 МПа оптимальное извлечение золота достигалось за 15–30 мин. На следующем (укрупненном) этапе испытаний использовали установку, производительность которой составляла 2,5 м³ пульпы в час, что обеспечивало ее линейную скорость 2,5 м/с. Пульпа (Ж:Т = 1:1) имела температуру ~30 °С и $pH = 11,5$, расход NaCN составил 1 кг/т, а кислорода – 6 кг/т. Реакционное время составило 8 мин, что определило извлечение золота ~98 % при остаточном содержании в кеке 0,2 г/т.

Ассоциация золота со стибнитом в рудах встречается редко, однако если она имеется¹, это определяет значительные трудности при стандартном цианировании, так как стибнит является сильным цианисидом. Поэтому короткое время контакта при автоклавном варианте цианирования явилось решающим фактором для выбора именно этой технологии переработки золото-сурьмяной руды на «Консолидэйтед Марчисон» [49], где используют трубные автоклавы общей длиной 15 км и внутренним диаметром 5 см. Цианирование проводят при нормальной температуре и давлении кислорода ~5 МПа; в результате время нахождения пульпы в автоклаве составляет всего 15 мин при извлечении золота 85 %. Для достижения такой высокой скорости выщелачивания необходима повышенная концентрация реагента (0,2–0,5 % NaCN). Вследствие короткого времени контакта потери цианида за счет окисления кислородом пренебрежимо малы.

Еще одним шагом вперед может стать одновременное повышение давления и температуры, что применительно к цианированию можно реализовать только в условиях автоклавного выщелачивания. Подтверждением этому служат данные экспериментов, проведенных Жирарди и другими и продемонстрировавших значительное (в десятки

¹ Примерами являются заводы «Блю Спек Майн» в Австралии и «Консолидэйтед Марчисон» в ЮАР.

раз) увеличение скорости растворения золота при одновременном воздействии двух переменных параметров [50].

Библиографический список

1. Jeffrey M., Ritchie I. // J. Electrochem. Soc. 2001. Vol. 148. P. D29–D36.
2. Fleming C. // Hydrometallurgy. 1992. Vol. 30. P. 127–162.
3. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. — М. : Физматгиз, 1959. — 699 с.
4. Kudryk V., Kellogg H. // J. Metals. 1954. Vol. 6. P. 541–548.
5. Шевелева Л. Д., Каковский И. А., Взородов С. А. // Цветные металлы. 1979. № 7. С. 100–102.
6. Каковский И. А., Шевелева Л. Д. // Изв. АН СССР. Металлы. 1982. № 3. С. 43–47.
7. Zheng J., Ritchie I., Labrooy S., Singh P. // Hydrometallurgy. 1995. Vol. 39. P. 277–292.
8. Guan Y., Han K. // Miner. Metall. Process. 1993. Vol. 10. P. 66–74.
9. Fink C., Putnam G. // Miner. Eng. 1950. Vol. 187. P. 952–955.
10. Bouffard S., Dixon D. // Hydrometallurgy. 2007. Vol. 86. P. 63–71.
11. Andrade L., Villas-Boas R., Kohler H. // Proc. Int. Symp. «Gold recovery» / ed. A. Laplante. — CIM Spec. Vol. 51. 2002. P. 37–44.
12. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. — М. : Наука, 1967. — 491 с.
13. Каковский И. А., Набойченко С. С. Термодинамика и кинетика гидрометаллургических процессов. — Алма-Ата : Наука, 1986. — 271 с.
14. Каковский И. А., Холманских Ю. Б. // Изв. АН СССР. Отд. техн. наук. Metallurgy и топливо. 1959. № 5. С. 97–106.
15. Senanayake G. // Hydrometallurgy. 2005. Vol. 80. P. 1–12.
16. Marsden J., House L. The chemistry of gold extraction. — New York : Ellis Horwood, 1993. P. 136–175, 259–295.
17. Масленицкий И. Н., Чугаев Л. В., Борбат В. Ф. и др. Metallurgy благородных металлов. — М. : Metallurgy, 1987. — 432 с.
18. Crundwell F. // Hydrometallurgy. 2013. Vol. 139. P. 132–148.
19. Thompson P. // Trans. Electrochem. Soc. 1947. Vol. 91. P. 41–71.
20. Wagner C., Traud W. // Z. Elektrochem. 1938. B. 44. S. 391–454.
21. Котляр Ю. А., Меретуков М. А., Стрижко Л. С. Metallurgy благородных металлов : учебник. В 2 кн. Кн. 1 — М. : Руда и Металлы, 2005. С. 239–243.
22. Jeffrey M., Zheng J., Ritchie I. // Meas. Sci. Technol. 2000. Vol. 11. P. 560–567.
23. Wadsworth M., Zhu X., Thompson J., Pereira C. // Hydrometallurgy. 2000. Vol. 57. P. 1–11.
24. Zheng J., Ritchie I., La Brooy S., Singh P. // Hydrometallurgy. 1995. Vol. 39. P. 277–292.
25. Jeffrey M. Study of the dissolution of gold in aerated cyanide solution : dis. ... Doct. Phil. — Perth : Curtin Univ. Technol., 1998. — 271 p.
26. Thurgood C., Kirk D., Foulks F., Graydon W. // J. Electrochem. Soc. 1981. Vol. 120. P. 1680–1688.

27. Nicol M., Fleming C., Paul R. Extractive metallurgy of gold in South Africa / ed. G. Stanley. — Johannesburg : SAIMM, 1987. P. 831–905.
28. Bowmaker G., Kennedy B., Reid J. // Inorg. Chem. 1998. Vol. 37. P. 3968–3973.
29. Kunimatsu K., Seki H., Golden W. et al. // Langmuir. 1988. Vol. 4. P. 337–341.
30. Sawaguchi T., Yamada T., Okinaka Y., Itaya K. // J. Phys. Chem. 1995. Vol. 99. P. 14149–14155.
31. McCarley R., Bard A. // J. Phys. Chem. 1992. Vol. 96. P. 7410–7416.
32. Zamborini F., Crooks R. // Langmuir. 1997. Vol. 13. P. 122–126.
33. Thompson J. // Proc. Randol Gold Forum'96. Randol Int., Golden. — Colorado, 1996. P. 361–364.
34. Hinds H., Thompson J. // Proc. Randol Gold Forum'97. Randol Int., Golden. — Colorado, 1998. P. 157–160.
35. Wadsworth M. // Int. J. Miner. Process. 2000. Vol. 58. P. 351–368.
36. Hiskey J., Sanchez V. // J. Appl. Electrochem. 1990. Vol. 20. P. 479–487.
37. Li J., Wadsworth M. // Hydrometallurgy. 1992. Vol. 29. P. 47–60.
38. Wadsworth M., Zhu X. // Int. J. Miner. Process. 2003. Vol. 72. P. 301–310.
39. Andrade-Lima L., Hodouin D. // Hydrometallurgy. 2005. Vol. 79. P. 121–137.
40. Brittan M. // Int. J. Miner. Proc. 1975. Vol. 2. P. 321–331.
41. Nicol M., Fleming C., Cromberge G. // SAIMM J. 1984. Vol. 84. P. 50–54.
42. Hodouin D., Bissonnette B., Kane M. // Proc. 22th Ann. Meet. Canad. Miner. Proc. CIM. 1990. P. 562–574.
43. Ling P., Papangelakis V., Argyropoulos S., Kondos P. // Can. Metall. Quart. 1996. Vol. 35. P. 225–234.
44. Aghamirian M., Yen W. // Miner. Eng. 2005. Vol. 18 P. 393–407.
45. Habashi F. Advances in gold ore processing / ed. M. Adams. — Amsterdam : Elsevier, 2005. P. XXV–XLVII.
46. Плаксин И. Н. Взаимодействие сплавов и самородного золота с ртутью и цианистыми растворами. — М. : ГОНТИ, 1937. — 219 с.
47. Меретуков М. А. Золото: химия, минералогия, металлургия. — М. : Руда и Металлы, 2008. — 528 с.
48. Pietsch H., Turke W., Rathje G. // Erzmetall. 1983. Vol. 36, N 6. P. 261–265.
49. Anderson C. // Proc. 34th Ann. Hydrometallurgy Meeting of CIM / ed. M. Collins, V. Papangelakis. — Banff, 2004. P. 855–886.
50. Girardi S., Anfruns J., Arriagada F., Fuentes G. // Proc. Symp. Precious and Rare Metals. Albuquerque, 6–8 Apr. 1988. — Elsevier, 1989. P. 183–191.

Глава 14. Растворение золота в нецианидных растворителях. Общие положения

В термодинамическом отношении растворение золота возможно не только в цианидных, но и в других растворах, если в них имеются ионы или молекулы, образующие с золотом (I) или (III) достаточно прочные комплексы, что определяет снижение значений окислительно-восстановительных потенциалов для пары Au (I)/Au (0) или Au (III)/Au (0).

Все альтернативные растворители (хлоридные, бромидные, тиомочевинные (ТМ), тиоцианатные, тиосульфатные и др.) образуют золотосодержащие комплексы, менее устойчивые, чем дицианоауратный (I) анион. Поэтому для стабилизации этих комплексов в водной фазе и достижения приемлемых скоростей растворения золота необходима повышенная концентрация растворителей, обладающих лигандными свойствами (обычно 0,1–1,0 моль/дм³)¹, что определяет необходимость оборачиваемости растворов по экономическим и экологическим соображениям. Кислород как окислитель для альтернативных растворителей золота и серебра не подходит из-за его малой концентрации в растворе (мала скорость растворения). Поэтому приходится использовать более «жесткие» и дорогие окислители.

Эти факторы в числе других обусловили «непотопляемость» цианидной технологии, используемой более 100 лет.

Технологическим преимуществом цианирования является проведение процесса в щелочной среде, что уменьшает (по сравнению с кислой средой) переход в раствор выщелачивания металлов-примесей, таких как медь, цинк и никель. Кроме того, в щелочной среде можно использовать более дешевые конструкционные материалы.

Поэтому у альтернативных растворителей золота должны быть веские преимущества, основанные, во-первых, на более высокой скорости выщелачивания и, во-вторых, на меньшей угрозе окружающей среде.

Считается, что такой альтернативой в первую очередь может быть аммиачно-тиосульфатное выщелачивание, хотя отдельные достижения зафиксированы и для двух других растворителей: в металлургии

¹ Концентрация цианида натрия обычно меньше 0,01 моль/дм³.

золота в небольших масштабах (как правило, при переработке концентратов с содержанием золота более нескольких процентов) используют хлоринацию (гидрохлорирование) [1]. Сообщалось также о пилотных экспериментах по использованию ТМ-выщелачивания на одном из предприятий Австралии [1].

Из исследованных и технологически приемлемых нецианидных растворителей, содержащих окислители и лиганды, наименее затратными являются композиции на основе хлоридных, гипохлоритных, сульфидных, тиосульфатных и сульфитных анионов (два последних – в присутствии аммиака). Тиосульфатный и хлоридный растворители наиболее подходят с точки зрения безопасности для здоровья и влияния на окружающую среду [2].

В отличие от таких лигандов, как Cl^- , OH^- и NH_3 , серосодержащие соединения с донорными свойствами склонны к разложению в окислительных условиях, что может привести к высоким расходам реагентов, снижению скорости растворения золота (из-за уменьшения концентрации реагентов и образования нерастворимых S^0 , Cu_2S , CuS , Au_2S и др.) и попаданию продуктов разложения в различные технологические растворы, где они, как правило, оказывают вредное воздействие.

В общем виде Au (I) с лигандом L , имеющим заряд n , образует комплексное соединение $[\text{Au}L_2]^{2n+1}$. Выражение для константы устойчивости β_2 для таких комплексов можно представить в виде отношения концентраций [3]:

$$\beta_2 = [\text{Au}L_2]^{2n+1} / [\text{Au}^+][L^n]^2. \quad (14.1)$$

Уравнение Нернста для редокс-пары Au^+/Au^0 при 25 °С:

$$E = E^0 + 0,0591 \lg[\text{Au}^+]. \quad (14.2)$$

Объединяя эти уравнения и исключая Au^+ , получим:

$$E = E^0 - 0,0295 \lg \beta_2 + 0,0591 \lg\{[\text{Au}L_2]^{2n+1}\} - 0,0295 \lg[L^n]. \quad (14.3)$$

Отсюда видно, что графическое представление зависимости E от $pL^n (-\lg[L^n])$ является прямой линией с наклоном $-0,0295$ В. Эта зависимость схематично изображена на рис. 14.1, где указаны линии для низких (\downarrow) и высоких (\uparrow) значений β_2 [3]. На рисунке также проведены горизонтальные линии, характеризующие наличие в растворе сильного (например, кислорода в кислой среде) и слабого окислителей (например, кислорода в щелочной среде).

Принимая, что металлическое золото будет растворяться тогда, когда оно не находится в области диаграммы $Eh - \text{pH}$, «занятой» окис-

лителем, из данных рис. 14.1 можно сделать два вывода:

– при наличии конкретного окислителя увеличение β_2 приведет к росту того значения pL^n , при котором может образоваться комплексный ион (уменьшается значение $[L^n]$, что определяет термодинамическую устойчивость иона $[AuL_2]^{2n+1}$);

– для данного значения β_2 увеличение силы окислителя (т. е. увеличение значения E) также уменьшает значение $[L^n]$, при котором комплекс $[AuL_2]^{2n+1}$ термодинамически стабилен.

Таким образом, чем выше значение β_2 и «сильнее» окислитель, тем больше будут проявляться движущие силы процесса растворения золота.

В табл. 14.1 приведены значения β_2 (β_4), стандартных восстановительных потенциалов и оптимальные значения pH для ряда комплексных соединений золота [4]. Однако при ознакомлении с другой справочной литературой выясняется, что значения констант устойчивости

комплексов золота в ряде случаев имеют значительный разброс, поэтому значения соответствующих стандартных окислительно-восстановительных потенциалов могут отличаться почти на 2 В (рис. 14.2). На этом рисунке по абсциссе отложены значения потенциалов, характеризующих восстановление лиганда L [3]. Для таких лигандов, как анионы HS^- и $S_2O_3^{2-}$, расположенных ниже диагонали, их окисленная форма термодинамически более устойчива, чем соответствующий



Рис. 14.1. Схематическое изображение диаграммы $Eh - pL^n$

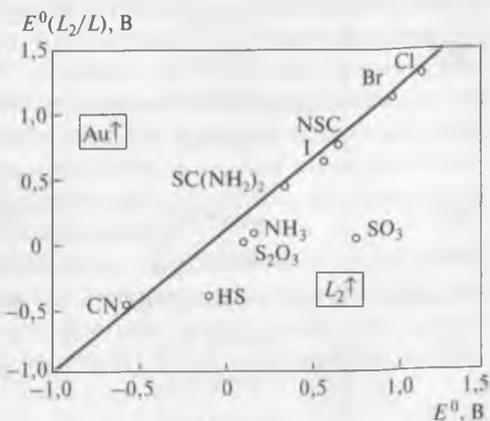


Рис. 14.2. Корреляция между значениями стандартных восстановительных потенциалов пары $Au(I)/Au(0)$ и пар L_2/L : $Au\uparrow$ — область большей устойчивости $Au(I)$; $L_2\uparrow$ — область большей устойчивости лигандов

комплекс с Au (I), однако для лигандов типа CN^- и SCN^- , расположенных на диагонали или выше, наблюдается обратная зависимость.

Таблица 14.1

Значения констант устойчивости и стандартных восстановительных потенциалов для комплексных соединений золота при 25 °С [4]

Лиганд	Комплекс	$\lg \beta_2$ или $\beta_4 E^0$	Au (I)/ Au(0) (Au (III)/ Au (0)), В (с. в. э.)*	pH
CN^-	$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	38,3	-0,57	>9
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	28,7	0,17	8-10
$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	$[\text{Au}(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)_2]^+$	23,3	0,38	<3
Cl^-	$[\text{AuCl}_2]^-$	9,1	1,11	<3
	$[\text{AuCl}_4]^-$	25,3	1,00	
Br^-	$[\text{AuBr}_2]^-$	12,0	0,98	5-8
	$[\text{AuBr}_4]^-$	32,8	0,97	
I^-	$[\text{AuI}_2]^-$	18,6	0,58	5-9
	$[\text{AuI}_4]^-$	47,7	0,69	
HS^-	$[\text{Au}(\text{HS})_2]^-$	29,9	-0,25	<9
NH_3	$[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$	26,5 (13)	0,57	>9
Глицинат	$[\text{Au}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2]^-$	18,0	0,632	9
SCN^-	$[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$	17,1	0,66	<3
	$[\text{Au}(\text{SCN})_4]^-$	43,9	0,66	
SO_3^{2-}	$[\text{Au}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$	15,4	0,77	>4

* Стандартный водородный электрод.

Следует подчеркнуть, что термодинамические данные большинства соединений, характерных для гидрометаллургии золота, определены для стандартных условий при температурах 20–25 °С. Однако ряд реакций с участием золота, например при автоклавном цианировании, протекает при повышенных температурах, для которых неизвестны экспериментальные значения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса. Для этих случаев использованы аппроксимации, позволившие установить значения энтропии различных ионов в растворе при повышенных температурах [5]. Это, в свою очередь, позволило вычислить значения свободной энергии Гиббса и определило возможность построения диаграмм $Eh - \text{pH}$ для высоких температур. В табл. 14.2

представлены значения констант равновесия для некоторых реакций, сопровождающих растворение золота при наличии разных окислителей и температурных режимов [2]. Видно, что повышение температуры с 25 до 100–150 °С увеличивает значения констант равновесия для сульфидных и хлоридных систем на 4–5 порядков.

Табл. 14.3 содержит данные об удельных скоростях растворения золота, серебра и золото-серебряных сплавов под действием различных растворителей [2]. На основании этого получен ряд, качественно характеризующий скорости растворения золота: Br_2/Br^- (25 °С) > > $\text{Fe (III)}/\text{Cl}^-/\text{H}_2\text{SO}_4$ (200 °С) > NaOCl/Cl^- (20 °С) > Cl_2/HCl (12 °С) > > $\text{Cu (II)}/\text{NH}_3/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (20 °С) > $\text{Fe (III)}/\text{SC(NH}_2)_2$ (25 °С) > $\text{Cu(NH}_3)_4^{2+}/\text{NaOCl}$ (140 °С) > $\text{O}_2/\text{SC(NH}_2)_2$ (30 °С) > $\text{O}_2/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (30 °С).

Практическая применимость конкретного альтернативного растворителя золота сильно зависит от скорости реакции растворения в присутствии такого дешевого окислителя, как растворенный кислород (воздух).

Электрохимический характер процесса растворения золота определяет необходимость максимизации анодного и катодного процессов. В то время как увеличения скорости анодной реакции можно добиться за счет увеличения концентрации растворителя, для катодного процесса (восстановления кислорода) этого сделать нельзя, если только не использовать выщелачивание под давлением.

Данные о скоростях восстановления кислорода при нормальных условиях для различных растворителей приведены в табл. 14.4 [6]. Эти данные получены численным методом при допущениях, что активности растворителя и комплекса золота (I) около поверхности раство-

Таблица 14.2

Влияние температуры на значение константы равновесия некоторых реакций растворения золота

Реакция	K, при t, °С	
	25	150
$\text{Au} + \text{H}_2\text{S} + \text{HS}^- \rightarrow [\text{Au}(\text{HS})_2]^- + 0,5\text{H}_2$	10^{-6}	$10^{-1,6}$
$\text{Au} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{AuHS}^0 + 0,5\text{H}_2$	$10^{-11,5}$	$10^{-7,1}$
$\text{Au} + \text{CuCl}^+ + 3\text{Cl}^- \rightarrow [\text{AuCl}_2]^- + \text{CuCl}_2^-$	10^{-12}	10^{-8} (102 °С)
$\text{Au} + \text{CuCl}_2^0 + 2\text{Cl}^- \rightarrow [\text{AuCl}_2]^- + \text{CuCl}_2^-$	10^{-12}	10^{-8} (102 °С)
$\text{Au} + \text{H}^+ + 2\text{Cl}^- \rightarrow [\text{AuCl}_2]^- + 0,5\text{H}_2$	10^{-19}	10^{-12}
$\text{Au} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AuOH}^0 + 0,5\text{H}_2$	10^{-22}	10^{-13}

Таблица 14.3

 Удельная скорость (V) растворения золота и золото-серебряных сплавов
 в некоторых растворителях

Растворитель	Окислитель, ммоль	Лиганд, ммоль	t , °C	$V \cdot 10^5$, моль/($M^2 \cdot c$)
$Cl_2/1$ моль/ dm^3 HCl	2	1000	12	4,6
$Cl_2/Cl^-/pH = 4$	2	1000	12	2,3
$Br_2/Br^-/pH = 4,5$	25	97	25	24
Fe (III)/SC(NH ₂) ₂ /0,1 моль/ dm^3 H ₂ SO ₄	5	26,3	25	2,4
O ₂ /CN ⁻ /pH = 10,5		77	25	1,2
[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺ /pH = 9,7/0,5 моль/ dm^3 (NH ₄) ₂ SO ₄	1		75	0,06
[Co(NH ₃) ₆] ³⁺	1		75	0,05
O ₂	1		75	0,04
H ₂ O ₂	1		75	0,01
O ₂ /CN ⁻ /100 г/ dm^3 NaCl	0,15 (воздух)	5	20	-(2,5)* ¹
O ₂ /CN ⁻	0,26 (воздух)	5	20	0,1 (4,1)* ¹
O ₂ /CN ⁻	1,28 (O ₂)	5	20	-(9,6)* ¹
Cu (II)/S ₂ O ₃ ²⁻ /0,4 моль/ dm^3 NH ₃	10	100	20	3,8 (3,8)
HOCl/NaCl/pH = 3,5	0,8	1700	20	1,4 (1,6)* ¹
Cu (II)/S ₂ O ₃ ²⁻ /0,84 моль/ dm^3 NH ₃ /pH = 10	25	400	20	-(3,9* ¹ , 26,6* ²)
NaOCl/NaCl/pH = 6	27	85	20	0,7
NaOCl/NaCl/pH = 6	135	850	20	14
NaOCl/NaCl/pH = 7	135	850	20	7
CuNH ₃ /pH = 10/1,0 моль/ dm^3 (NH ₄) ₂ SO ₄	1	2000	135	0,06
[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺ /0,32 моль/ dm^3 NaOCl	157		140	1,1
I ₂ /I ⁻ /pH = 10/1 моль/ dm^3 NH ₃	1	10	75	0,07
Fe (III)/NaCl/0,5 моль/ dm^3 H ₂ SO ₄	100	200	200	11,7
Fe (III)/NaCl/0,5 моль/ dm^3 H ₂ SO ₄	100	400	200	19,3
O ₂ /S ₂ O ₃ ²⁻	Нас.* ³	200	30	0,01
O ₂ /S ₂ O ₃ ²⁻ /0,2 моль/ dm^3 (NH ₄) ₂ S ₂ O ₃	»	200	30	0,40
O ₂ /SC(NH ₂) ₂ /0,2 моль/ dm^3 (NH ₄) ₂ S ₂ O ₃	»	5	30	0,55
O ₂ /SC(NH ₂) ₂ /0,2 моль/ dm^3 (NH ₄) ₂ S ₂ O ₃	»	10	30	0,47
O ₂ /SC(NH ₂) ₂ /0,2 моль/ dm^3 Na ₂ S ₂ O ₃	»	5	30	0,04

*¹ Au – Ag-сплав.
 *² Чистое серебро.
 *³ Нас. — насыщенный раствор.

Таблица 14.4

Вычисленные значения удельной скорости восстановления кислорода при 25 °С и нормальном давлении

Растворитель	$E^0 \text{Au}^+/\text{Au}$, В	pH	Скорость восстановления O_2 , моль/(см ² ·с)
CN^-	-0,57	10	$9,1 \cdot 10^{-6}$
HS^-	-0,09	10	$9,1 \cdot 10^{-10}$
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,17	10	$6,2 \cdot 10^{-12}$
NH_3	0,11	10	$2,0 \cdot 10^{-11}$
$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$	0,35	4	$1,7 \cdot 10^{-10}$
I^-	0,58	4	$2,1 \cdot 10^{-12}$
NSC^-	0,67	4	$3,8 \cdot 10^{-13}$
SO_3^{2-}	0,77	10	$6,2 \cdot 10^{-17}$
Br^-	0,97	4	$1,2 \cdot 10^{-15}$
Cl^-	1,15	4	$3,8 \cdot 10^{-17}$

рения не равны единице и что потенциал анодного перенапряжения равен нулю. При таких допущениях основным фактором, воздействующим на скорость восстановления кислорода, является значение pH.

При оценке практической применимости некоторых растворителей, перечисленных в табл. 14.1, за эталон сравнения была принята удельная скорость растворения золота, равная 10^{-8} моль/(см²·с) [3]. Это значение было определено для модельной системы, содержащей сферическую частицу золота (50 мкм) в растворе, насыщенном кислородом при значении коэффициента диффузии O_2 , равном 10^{-2} см²/с. Время полного растворения такой частицы составляет примерно 15 ч. Удельные скорости растворения, более низкие, чем приведенное «реперное» значение, не пригодны для практического использования, исключая условия кучного выщелачивания.

Удельные скорости растворения кислорода, приведенные в табл. 14.4, вычислены на основе уравнения, связывающего значения плотности тока i (мА/см²) и перенапряжения η при катодном восстановлении кислорода:

$$i = 2,95 \cdot 10^{-7} \cdot \exp(-\eta/0,052), \quad (14.4)$$

где $\eta = E - E_p$; E – стандартный потенциал для пары Au (I)/Au (0); E_p – равновесный потенциал пары $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ при данном значении pH.

В связи с изложенным ясно, что с точки зрения скорости растворения золота практическое использование такого окислителя, как кислород, возможно только в случае цианирования. Это служит серьезным техническим и экономическим препятствием для использования всех альтернативных растворителей золота и определяет необходимость применения таких окислителей, как Fe (III) в кислой среде (в композиции с такими растворителями, как ТМ или тиоцианат (см. рис. 14.2)) или галогены (также в кислой среде).

Имеются два основных типа реакций, определяющих потери растворителей в реальных системах. Первый тип относится к реакциям окисления лигандов. Как показано на рис. 14.2, растворенный кислород может окислить все растворители ($L \rightarrow L_2$), за исключением хлоридного; для всех лигандов, расположенных на рисунке ниже диагонали, эти реакции термодинамически предпочтительнее, чем реакции окисления золота. В отсутствие катализаторов и/или промежуточных редокс-взаимодействий эти автоокси-

Таблица 14.5

Сравнительные результаты выщелачивания золота из руды месторождения Кортес (США)

Выщелачивающая система	Исходная концентрация реагентов, г/т	Расход реагентов, кг/т	Извлечение в раствор, %	
			Au	Ag
NaCN + CaO	500	0,15 NaCN; 0,55 CaO	73	23
NaOCl + NaCl + HCl (pH = 6,5; Eh = 1138–1183 мВ)	1·10 ³ NaOCl; 1·10 ⁵ NaCl	5,55 NaOCl; 3,25 HCl	68	22
Br ₂ + NaBr + H ₂ SO ₄ (pH = 1,3–2,0; Eh = 1089–1099 мВ)	1·10 ³ Br ₂ ; 1·10 ⁴ NaBr	2,85 Br ₂ ; 6,8 H ₂ SO ₄	57	13
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₃ + + NH ₄ OH + + CuSO ₄ ·5H ₂ O (pH = 9,5; Eh = = 228–244 мВ)	1,5·10 ⁴ (NH ₄) ₂ S ₂ O ₃ ; 3,5·10 ³ NH ₄ OH; 60 CuSO ₄ ·5H ₂ O	14,5 (NH ₄) ₂ S ₂ O ₃ ; 2,0 NH ₃	37	16
SC(NH ₂) ₂ + H ₂ SO ₄ + + Fe ₂ (SO ₄) ₃ (pH = 1,1–1,3; Eh = 437–450 мВ)	2,0·10 ³ SC(NH ₂) ₂	3,05 SC(NH ₂) ₂ ; 9,0 Fe ₂ (SO ₄) ₃ ; 48,0 H ₂ SO ₄	57	22

слительные реакции развиты слабо (кроме сульфита), однако наличие пары Fe (III)/Fe (II) в кислых или пары Cu (II)/Cu (I) в щелочных растворах приводит к сравнительно быстрому окислению растворителя. Так, Fe (III) быстро окисляет ТМ до двухзарядного катиона формамидиндисульфида.

Другой причиной потерь является образование кинетически инертных комплексов иона металла с лигандом-растворителем. Такие комплексы могут образовывать железо, медь, никель и др.

Проведена сравнительная оценка альтернативных систем, механизм действия которых при растворении золота понятен, а исследования осуществлены независимо в различных научных центрах и подтверждены испытаниями в укрупненном масштабе [7].

В качестве эталона сравнения использована руда месторождения Кортес (США), которая почти полностью окислена и содержит, г/т: 0,87 Au; 4,98 Ag. Эксперименты по выщелачиванию золота лабораторного масштаба проводились при нормальных условиях в течение 96 ч при содержании в пульпе 33–35 % (мас.) твердого. Результаты, приведенные в табл. 14.5, еще раз показывают «устойчивость» цианидной технологии, которая при достаточно высоком извлечении золота характеризуется значительно меньшим расходом реагентов. Эти результаты имеют качественный характер, так как в реальных условиях расход реагентов будет определяться минеральным составом руды и вмещающих пород. Вместе с тем очевидно, что с ростом концентрации реагентов в выщелачивающем растворе будут расти их потери.

В табл. 14.6 [8] видно, что удельная скорость растворения чистого золота в цианидном растворе существенно уступает этому показателю в случае использования тиосульфатных и хлоридных растворов. Однако при наличии сплава золота с серебром, что характерно для реальных условий, удельная скорость растворения золота наиболее высока.

Таблица 14.6

Удельные скорости растворения золота и его сплава с серебром (5 % (мас.)) при 20 °С

Растворитель золота	$V, 10^5 \text{ моль}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$	
	чистое золото	сплав Au + Ag
5 ммоль/дм ³ NaCN + O ₂	0,1	4,1
0,1 моль/дм ³ Na ₂ S ₂ O ₃ + 10 ммоль/дм ³ CuSO ₄ + 0,4 моль/дм ³ NH ₃	3,8	3,8
0,8 ммоль/дм ³ HClO + 100 г/дм ³ NaCl (pH = 3)	1,4	1,6

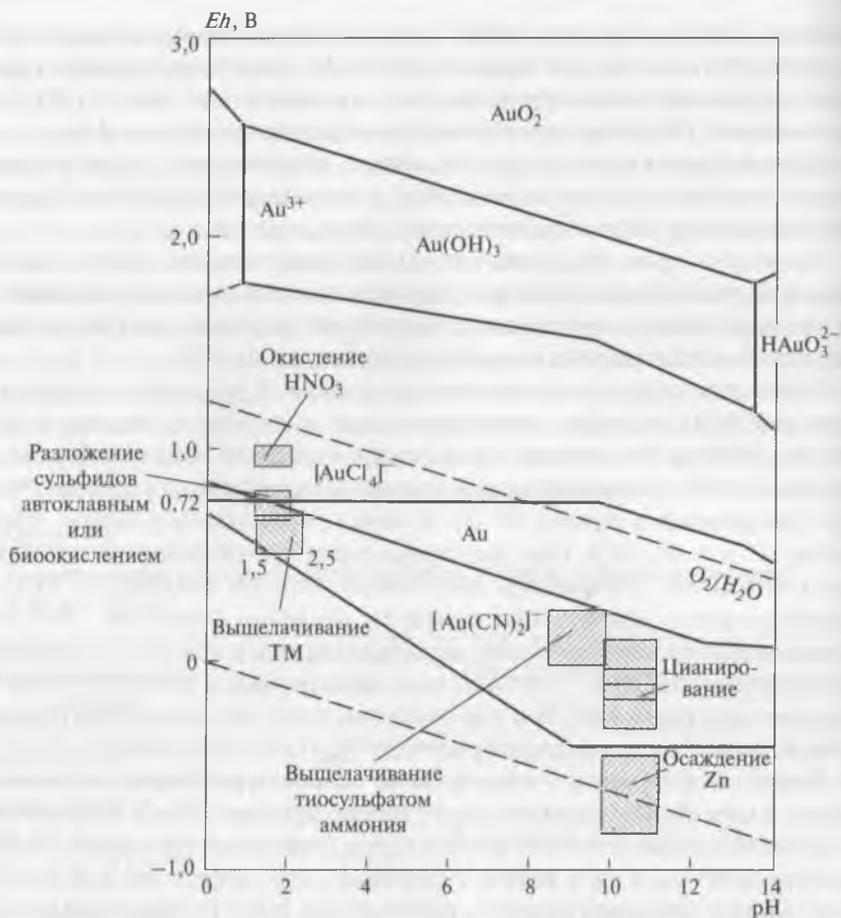


Рис. 14.3. Области значений pH, соответствующие применению некоторых процессов в гидрометаллургии золота

На рис. 14.3 приведены области существования на диаграмме *Eh* – pH-процессов, промышленно используемых в гидрометаллургии золота [9].

Библиографический список

1. Меретуков М. А. Золото: химия, минералогия, металлургия. – М. : Руда и металлы, 2008. – 528 с.
2. Senanayake G. // Miner. Eng. 2004. Vol. 17. P. 785–801.

Глава 14. Растворение золота в нецианидных растворителях. Общие положения

3. *Ritchie I., Nicol M., Staunton W.* // Proc. Int. Symp. «Cyanide: social, industrial and economic aspects» / ed. C. Young, L. Twidwell, C. Anderson. — New Orleans : TMS, 2001. P. 427–440.

4. *Aulmore M.* Developments in mineral processing / ed. M. Adams. — New York : Elsevier, 2005. Vol. 15. P. 501–539.

5. *Criss C., Cobble J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1964. Vol. 86. P. 5385–5393.

6. Aldrich Handbook of fine chemicals and laboratory equipment, 2000–2001. — Castle Hill. N. S. Wales, 2001.

7. *McNulty T.* // Min. Mag. 2001. May. P. 256–261.

8. *Jeffrey M., Breuer P., Choo W.* // Metall. Mater. Trans. B. 2001. Vol. 32B. P. 979–986.

9. *Marsden J., House I.* The chemistry of gold extraction. — New York : Ellis Horwood, 1993. — 597 p.

Глава 15. Растворение золота в тиомочевинных растворах

Молекула ТМ (тиокарбамида) существует в двух равновесных таутомерных формах: собственно тиоамидной и имидотиольной, причем в обычных условиях это равновесие смещено влево, в сторону имидотиольной формы:



В молекуле ТМ высшая занятая молекулярная орбиталь, отвечающая за образование химической связи с ионами металла, соответствует в основном атомной орбитали серы. Напротив, электронная плотность на обоих атомах азота амидных групп понижена (благодаря делокализации электронов), и эти атомы не проявляют донорных свойств.

Так как сера в составе тиоимидокарбамида несет отрицательный заряд, она может активно взаимодействовать с положительно заряженными ионами в растворе, такими как Fe^{3+} и FeSO_4^+ , определяя их участие в адсорбционных процессах на поверхности золота [1, 2].

Являясь мягким основанием Льюиса, ТМ способна к взаимодействию с золотом — мягкой кислотой Льюиса. При образовании комплексного соединения координированные к золоту (I) молекулы ТМ находятся в тиоамидной форме и связаны с атомом золота через атомы серы.

Установлено, что для растворения металлического золота в водных растворах тиокарбамида необходимо соблюдение двух основных условий:

- применение такого окислителя, который способен переводить металлическое золото в золото (I) и в то же время не окислять тиокарбамид;
- обеспечение кислотности среды в пределах $\text{pH} = 2-4$ с целью предохранения тиокарбамида и образующегося золотого комплекса $[\text{Au}\{\text{SC}(\text{NH}_2)_2\}_2]^+$ от разложения.

На рис. 15.1 видно, что растворение золота с ощутимой скоростью наблюдается лишь при значениях потенциалов, превышающих 0,5 В [3].

Эти условия достигаются путем введения в кислый раствор выщелачивания окислителя — Fe (III)¹:

¹ Испытывались и другие окислители [4], включая пероксид водорода, озон и диоксид марганца, однако обычным является использование Fe (III).



На рис. 15.2 приведены диаграммы $Eh - \text{pH}$ для золота и серебра в тиокарбамидных растворах [5, 6]. Видно, что зоны растворимости комплексных соединений благородных металлов в тиокарбамиде расположены в кислой области, поэтому реакция выщелачивания золота чувствительна к изменению значений pH и редокс-потенциала.

Высокие значения потенциалов, необходимые для растворения золота, определяют окислительное разложение ТМ. Основными продуктами разложения являются относительно неустойчивый двухзарядный катион формамидин-дисульфида ($\text{C}_2\text{S}_2\text{N}_4\text{H}_8$)²⁺ в виде соответствующей соли и продукты его дальнейшего разложения: цианамид NH_2CN , элементарная сера и гидросульфидный анион:

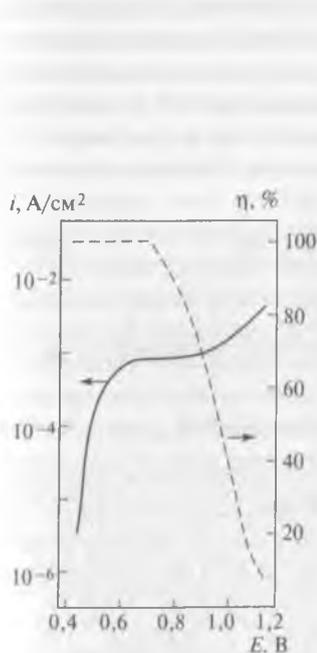


Рис. 15.1. Влияние потенциала E на процесс анодного растворения золота в сернокислом растворе ТМ [3].

$[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,1$ моль/дм³,
 $[\text{SC}(\text{NH}_2)_2] = 0,1$ моль/дм³; температура 30 °С

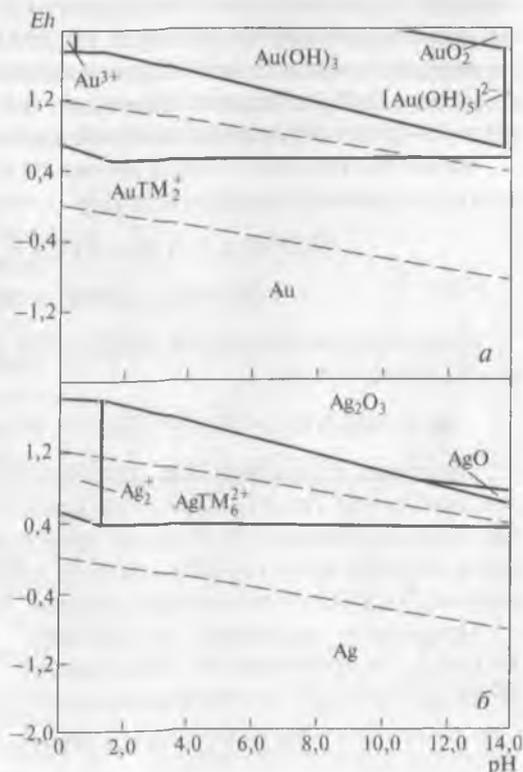


Рис. 15.2. Диаграммы $Eh - \text{pH}$ для систем:
 а - Au - ТМ - H_2O ; б - Ag - ТМ - H_2O .
 $[\text{Au}] = [\text{Ag}] = [\text{CN}] = [\text{TM}] = 10^{-3}$ моль/дм³

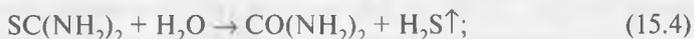


Элементарная сера, пассивируя поверхность контакта, снижает скорость растворения золота, а наличие сероводорода может определить повторное осаждение благородного металла. В реальных условиях ухудшить показатели извлечения может адсорбция ТМ и ее комплекса с золотом природным углеродистым веществом, а также поверхностью вмещающих и глинистых минералов [8].

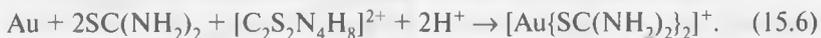
Для предотвращения разложения ТМ до соединений, не растворяющих золото, оптимальное значение потенциала при выщелачивании должно составлять 0,42–0,45 В (с. в. э.) [4].

Характерной особенностью ТМ является ее восстановительная способность (нормальный потенциал равен 0,42 В). Поэтому соединения Au (III) восстанавливаются раствором ТМ до Au (I) с образованием комплекса, который в кислой среде более устойчив, чем, например, хлоридный комплекс $[\text{AuCl}_2]^-$. Гидролиз комплекса без добавления ТМ начинается с $\text{pH} = 5,5\text{--}6,0$ и сопровождается образованием коллоидного раствора.

Менее значимыми с точки зрения разложения ТМ являются реакции ее гидролиза и диссоциации [3]:



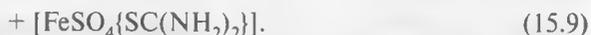
Формамидин-дисульфид (ФДС) в ТМ-растворе принимает участие в окислении золота:



Отмечено, что катион ФДС является более эффективным окислителем Au (0), чем Fe (III), однако это преимущество не компенсирует его быстрое разложение [3]. Поэтому предложено в состав выщелачивающего раствора вводить стабилизаторы: диоксид серы (в виде дисульфита натрия, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), органические кислоты, включая цистеин, и др. [9].

Предложен механизм растворения золота в системе ТМ – $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, основанный на образовании промежуточного комплекса $[\text{FeSO}_4\{\text{SC}(\text{NH}_2)_2\}]^+$ и координации золота к атомам серы в составе ТМ [2]:





В кислых водных растворах ТМ растворение Au (0) происходит со 100%-ным выходом по току при $E < 0,3$ В (с. в. э.), в то время как для $E > 0,3$ В реакция сопровождается окислением ТМ до ФДС и промежуточных продуктов, снижающих эффективность растворения [10]. В этом случае реакция сопровождается образованием промежуточных соединений золота с Fe (II) и комплексов Au – ТМ (за счет окисления ТМ до ФДС ионами Fe^{3+}).

Циклическая вольтамперограмма, описывающая поведение золота в растворе, содержащем 1 ммоль/дм³ ТМ и 0,5 моль/дм³ H_2SO_4 , при изменении потенциала в пределах $-0,05 \dots -1,6$ В характеризуется проявлением трех анодных и двух катодных пиков (рис. 15.3) [10]. Для сравнения на этом рисунке приведена также вольтамперограмма для системы Au – H_2SO_4 (0,5 моль/дм³). Два пика – анодный *Ia* (0,62 В) и катодный *Ic* (0,22 В) – характеризуют редокс-систему ТМ/ФДС, а пик *IIa* (1,28 В) – окисление золота с образованием комплексных ионов Au (I) – ТМ и продуктов окисления ТМ. Пик *IIIa* (1,44 В) относится к образованию кислородсодержащего слоя на поверхности золота (за счет адсорбции воды), а пик *IIIc* (1,05 В) – к электровосстановлению этого слоя.

Показано, что в ТМ-растворах в отсутствие на поверхности каталитически активных примесей золото растворяется с очень малой скоростью [8, 11–13]. Определено, что катализатором растворения золота могут быть сульфид-ионы, которые всегда в малых количествах присутствуют в растворах в результате разложения ТМ и соли ФДС [14, 15].

Как видно на рис. 15.4, наличие Na_2S резко увеличивает скорость анодного растворения золота с максимальным значением плотности тока при потенциале $E \sim 0,5$ В. Было также показано, что 100%-ный выход по току наблюдался при $E < 0,6$ В; при более положительных значениях потенциала выход по току сни-

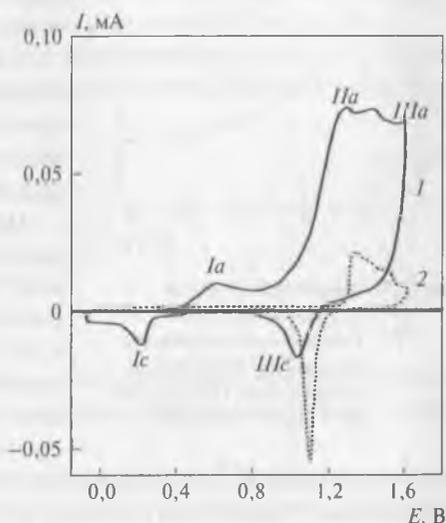


Рис. 15.3. Циклические вольтамперограммы, характеризующие поведение золота в растворе, содержащем 1 ммоль/дм³ ТМ и 0,5 моль/дм³ H_2SO_4 (1), и в калибровочном растворе, содержащем 0,5 моль/дм³ H_2SO_4 (2). Температура 298 К

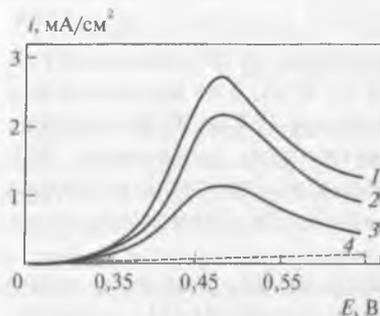


Рис. 15.4. Поляризационные кривые, полученные при растворении золота в растворе, содержащем 0,1 моль/дм³ $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ и по 0,5 моль/дм³ H_2SO_4 и Na_2S , 10^{-5} моль/дм³: 1 – 4; 2 – 2; 3 – 1; 4 – 0

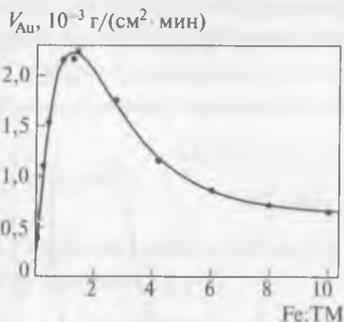


Рис. 15.5. Зависимость скорости растворения золота в ТМ-растворе, содержащем 0,4 моль/дм³ $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, от концентрации $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ при $\text{pH} = 0,5$, $T = 298 \text{ K}$ [16]

жался, что определялось началом процесса окисления ТМ [13].

При изучении кинетики растворения золота в системе ТМ – $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ определено, что в двойном диффузионном слое золото находится в виде комплекса $[\text{Au}\{\text{SC}(\text{NH}_2)_2\}_2]^+$, в то время как в объеме раствора – в виде аддукта¹ с тремя молекулами ТМ [2]. Показано, что при температурах 278–295 К скорость растворения золота определяется диффузией, значения константы скорости составили: $k_{\text{Au}} = 3,5 \cdot 10^{-5} + 2,73 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$, энергии активации – 13,4 кДж/моль. В области температур 298–333 К определяющей является скорость химической реакции ($E_a = 42,8$ кДж/моль). Другим значимым фактором, влияющим на скорость растворения золота, является гидродинамическая обстановка.

В работе [2] установлено, что пленка, образующаяся на поверхности золота при контакте с ТМ и замедляющая процесс растворения, содержит гидросульфид AuHS и сульфид золота Au_2S .

Изучено влияние на скорость процесса растворения золота концентрации $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ при постоянных значениях концентрации ТМ (0,4 моль/дм³) и $\text{pH} = 0,5$ [16]. Как видно на рис. 15.5, наивысшая скорость растворения золота ($2,21 \cdot 10^{-3} \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$) достигнута при мольном отношении $\text{Fe}^{3+}:\text{ТМ} =$

$= 1:2$. Уменьшение этого отношения определяет недостаток кислорода, а увеличение – недостаток лиганда, что в обоих случаях приводит к снижению скорости растворения золота.

¹ Аддукт – в данном случае химическое соединение АВ, образующееся в результате взаимодействия соединений А и В, при котором не происходит какого-либо отщепления фрагментов, продукт реакций присоединения молекул.

Влияние pH на скорость растворения показано на рис. 15.6. Видно, что оптимальным значением является pH = 0,5.

В случае околонейтральных растворов (pH > 4) скорость растворения золота также незначительна вследствие гидролиза ионов Fe (III) и, следовательно, уменьшения концентрации окислителя.

Для системы золото – ТМ – ФДС²⁺ скорость растворения лимитируется скоростью поверхностной химической реакции [7]. В этом случае скорость растворения золота не зависит от кислотности в области значений pH = 1–3 и описывается уравнением

$$d[Au]/dt = k[ТМ][ФДС^{2+}]^{0,5}, \quad (15.10)$$

где [Au], [ТМ] и [ФДС²⁺] – концентрации растворенного золота, ТМ и дважды протонированного катиона ФДС соответственно, моль/см³. Энергия активации химической реакции составляет 43,4 кДж/моль.

Влияние основных примесей на растворение золота в ТМ-растворах можно оценить с помощью констант устойчивости комплексных соединений [3]:

[Au(ТМ) ₂] ⁺	21,75
[Ag(ТМ) ₂] ⁺	13,10
[Cu(ТМ) ₄] ²⁺	15,40
[Zn(ТМ) ₂] ²⁺	1,77
[FeSO ₄ (ТМ)] ⁺	6,64
[Cd(ТМ) ₄] ²⁺	3,55
[Pb(ТМ) ₄] ²⁺	2,04

Таким образом, следует ожидать, что наибольшее влияние на процесс растворения золота будут оказывать соседи по подгруппе – серебро и медь.

Реакция растворения металлического серебра в ТМ-растворе аналогична реакции растворения золота, однако сопровождается большими кинетическими затруднениями из-за образования на поверхности пленок, состоящих из Ag, Fe и S. Отражением этого является сложный характер кривой, характеризующей скорость растворения серебра.

Установлено, что AgCl в ТМ растворяется медленнее, чем в NaCN. Что касается Ag₂S и других сульфидов серебра, то скорость растворе-

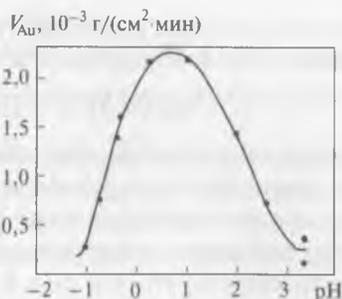


Рис. 15.6. Зависимость скорости растворения золота в растворе, содержащем 0,40 моль/дм³ SC(NH₂)₂ и 0,36 моль/дм³ Fe₂(SO₄)₃, от pH при T = 298 K [16]

ния их в кислых растворах тиокарбамида значительно выше, что связано с протеканием реакции



сопровождающейся образованием летучего продукта, выводимого из сферы реакции. В присутствии окислителей процесс растворения сульфидов серебра заметно интенсифицируется. Аналогичное влияние оказывает и подогрев растворов [5].

Показано, что Cu (II) в растворах ТМ в области потенциалов $-0,30...+0,075$ В восстанавливается до Cu (I), образуя комплексные соединения $[\text{Cu}(\text{TM})_n]^+$, где $n = 1, 2, 3, 4$ [17], а при избытке ТМ образует растворимый устойчивый комплекс $[\text{Cu}(\text{TM})_4]^+$ [18].

Однако Cu (I) может также вступать в химическую реакцию с ТМ, образуя полимеризованные нерастворимые пленки на основе катиона $[\text{Cu}_x(\text{TM})_y]^{x+}$, где $x < y$. При потенциалах, больших $0,075$ В, состав пленки изменяется за счет частичного образования растворимых ионов Cu (II) и нерастворимого сульфида меди.

С помощью циклической вольтамперометрии изучена система калаверит – кислый раствор ТМ (рис. 15.7) [19].

На положительной ветви полученных кривых отмечены четыре анодных пика: A_1, A_2, A_3 (при прямом ходе) и A_4 (при реверсе тока).

Образование первого пика A_1 обусловлено несколькими причинами. Во-первых, происходит частичное разложение ТМ, адсорбированной на поверхности AuTe_2 , с образованием катиона ФДС (уравнение (15.2)).

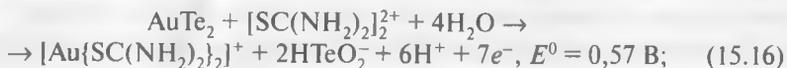
Одновременно происходит окисление минерала и образование комплекса ТМ с золотом (I):

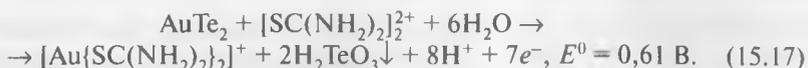


Дополнительно происходит окисление теллурида ФДС:



Второй анодный пик A_2 определяется окислением теллура и образованием пассивирующей пленки на основе теллуристой кислоты:





Пик A_3 определяется образованием оксидов и гидроксидов золота, растворимых в ТМ.

При реверсе тока и потенциалах $\sim 0,7$ В наблюдается анодный пик A_4 , который характеризует реактивирование электрода вследствие растворения пассивирующей пленки теллуристой кислоты.

При протекании катодного процесса калаверит разлагается, этому соответствует пик C_3 :



К проявлению катодного пика C_1 относятся реакции, обратные определяющим появлению пика A_1 и реакциям восстановления теллура.

К появлению катодного пика C_2 приводят реакции восстановления золота из оксидов и гидроксидов, т. е. из состояния, характеризуемого пиком A_3 .

Полученные данные послужили основой для построения диаграммы $Eh - \text{pH}$, характеризующей систему калаверит – ТМ (рис. 15.8). Видно, что в кислых водных растворах металлический теллур может сосуществовать с ТМ-комплексом золота (I) [20].

Для выделения золота из ТМ-растворов в промышленных условиях используют электролиз (при переработке сорбционных элюатов [21]), кроме того, испытаны: сорбция на активных углях [22, 23], катионообменных смолах [3, 24], полиуретановой пене [25], осаждение с помощью микроорганизмов [26], цементация металлами [3, 27–29] и жидкостная экстракция [3, 30].

Выщелачивание ТМ-растворами опробовано на различном золото-содержащем сырье, показана возможность его применения к кварцевым и глинистым рудам, а также к флотационным концентратам и огаркам [5]. Наиболее перспективно применение ТМ для медистых, мышьяковых и сурьмянистых золото-содержащих руд и концентратов, относящихся к типу упорных. Возможно использование тиокарбамидного выщелачивания при переработке серебряных и зо-

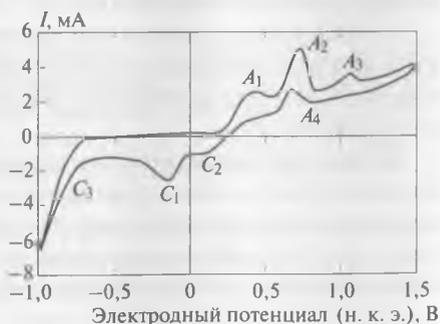


Рис. 15.7. Циклическая вольтамперограмма, полученная с использованием электрода из углеродной пасты и калаверита AuTe_2 . Состав электролита: $0,1$ моль/дм³ H_2SO_4 , $0,1$ моль/дм³ $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$. Скорость развертки 50 мВ/с

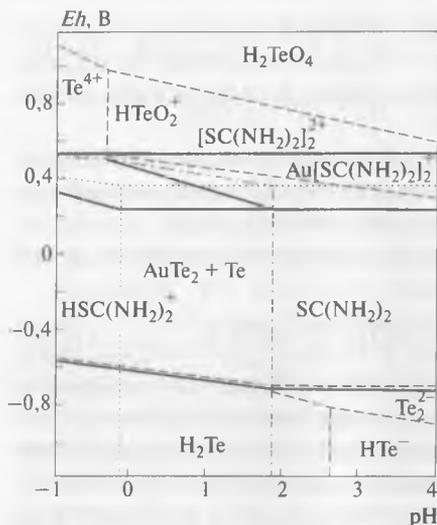


Рис. 15.8. Диаграмма Eh – pH для системы $AuTe_2 - SC(NH_2)_2 - H_2O$ при 298 К. Активности растворенных соединений для золота – 10^{-5} , теллура – 10^{-4} , $SC(NH_2)_2$ – 10^{-4} , $HSC(NH_2)_2^+$ – 10^{-2} , $[SC(NH_2)_2]_2^+$ – 10^{-1}

лото-серебряных руд и особенно концентратов, содержащих серебро в сульфидной форме (Ag_2S). Цианирование таких концентратов характеризуется, как правило, низкой скоростью растворения серебра и высоким расходом цианида из-за взаимодействия с серой, что определяет необходимость очистки цианидных стоков от роданидов.

Выявлены следующие преимущества тиокарбамидной технологии по сравнению с цианированием:

- скорость растворения золота на порядок выше;

- как правило, более высокое извлечение серебра, что особенно проявляется при наличии в рудах сульфидных минералов: аргента, пираргирита, прустита и др.;

- возможность дополнительного вскрытия (при выщелачивании)

золота и серебра, ассоциированных с окисленными минералами железа, мышьяка и марганца;

- возможность сочетания операции тиокарбамидного выщелачивания с предварительной кислотной обработкой, когда ее применение вызывается технологической необходимостью (например, для выщелачивания меди).

К недостаткам технологии следует отнести высокую стоимость ТМ, а также обязательное наличие кислой среды для перевода золота в раствор, что связано с затратами на кислотостойкое оборудование. Кроме того, при тиокарбамидном выщелачивании выделяется сероводород, а токсичность самого реагента высока [31].

Библиографический список

1. Fang Z., Muhammed M. // Min. Proc. Extr. Metall. Rev. 1992. Vol. 11. P. 39–60.
2. Козин Л. Ф., Бережной Е. О., Богданова А. К. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. С. 1577–1588.
3. Marsden J., House I. The chemistry of gold extraction. – New York : Ellis Horwood, 1993. – 597 p.

4. Sparrow G., Woodcock J. // Min. Proc. Extr. Metall. Rev. 1995. Vol. 14. P. 193–247.
5. Меретуков М. А. Золото: химия, минералогия, металлургия. — М. : Руда и Металлы, 2008. — 528 с.
6. Петухов О. Ф., Санакулов К., Хасанов А. С., Мустакимов О. М. Окислительно-восстановительные процессы в металлургии. — Ташкент : Истиклол нури, 2013. С. 261–268.
7. Li J., Miller J. // Hydrometallurgy. 2002. Vol. 63. P. 215–223.
8. Zhang H., Ritchie J., Brooy S. // J. Electrochem. Soc. 2001. Vol. 148. P. D146–D153.
9. Aylmore M. Developments in mineral processing / ed. M. Adams. — New York : Elsevier, 2005. Vol. 15. P. 501–539.
10. Bolzan A., Piatti R., Arvia A. // J. Electroanal. Chem. 2003. Vol. 552. P. 19–34.
11. Бек П. Ю., Рогожников Н. А. // Электрохимия. 1997. Т. 33. С. 629–635.
12. Бек П. Ю. // Защита металлов. 1997. Т. 33. С. 506–511.
13. Бек П. Ю., Шевцова О. Н., Шураева Л. И. // Электрохимия. 2005. Т. 41. С. 1363–1368.
14. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Батраков В. В. Адсорбция органических соединений на электродах. — М. : Наука, 1968. — 333 с.
15. Глейзер М. М., Жук Н. П., Леонович Н. Ф. // Защита металлов. 1967. Т. 3. С. 692–698.
16. Kozin L., Berezhnoi E., Bogdanova A. // Theor. Exper. Chem. 2000. Vol. 36. P. 268–273.
17. Bolzan A., Haseeb A., Schilardi P. // J. Electroanal. Chem. 2001. Vol. 50. P. 533–542.
18. Санакулов К. Научно-технические основы переработки отходов горно-металлургического производства. — Ташкент : Изд-во «ФАН» АН РУз, 2009. С. 168–173.
19. Salinas S., Romero M. // J. Appl. Electrochem. 1998. Vol. 28. P. 417–422.
20. Deschenes G., Dupuis C., Ghali E. // Proc. 13th Int. Precious Metals Symp. — Montreal, 1989. P. 347–362.
21. Стрижко Л. С. Металлургия золота и серебра. — М. : МИСиС, 2001. — 334 с.
22. Zhang H., Ritchie I., La Brooy S. // Hydrometallurgy. 2004. Vol. 72. P. 291–301.
23. Sato A., Machuca R. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 1989. Vol. 44. P. 219–223.
24. Zhang H., Guan S., Zhang P. // Chin. J. Proc. Eng. 2004. Vol. 4. P. 397–400.
25. Braun T., Farag A. // Anal. Chim. Acta. 1973. Vol. 66. P. 419–426.
26. Savvadis I. // BioMetals. 1998. Vol. 11. P. 145–151.
27. Ardiwilaga S., Wakamatsu T., Nakahiro Y., Awakura Y. // Res. Proc. 1995. N 3. P. 122–126.
28. Zhang H., Doyle J., Kenna C. et al. // Electrochem. Acta. 1996. Vol. 41. P. 389–395.
29. Lee H., Kim S., Oh J. // Can. Metall. Quart. 1997. Vol. 36, N 3. P. 149–155.
30. Harvanova J., Sarnikova B., Skorsepa M. // Acta Metall. Slov. 1998. N 4. P. 304–308.
31. Ritchie I., Nicol M., Staunton W. // Proc. Int. Symp. «Cyanide: social, industrial and economic aspects» / ed. C. Young, L. Twidwell, C. Anderson. — New Orleans : TMS, 2001. P. 427–440.

Глава 16. Тиосульфатное растворение золота

Тиосульфат-ион является «мягким» лигандом, который образует наиболее прочные комплексы с d^8 - и d^{10} -элементами (Pd (II), Pt (II), Au (III), Cu (I), Ag (I), Au (I), Hg (II)).

Этот ион является структурным аналогом сульфат-иона с одним атомом кислорода, замещенным на атом серы (рис. 16.1, *a*). Как видно, два атома серы, входящие в состав этого иона, не эквивалентны.

Химические свойства тиосульфат-иона, проявляющиеся в его восстановительной и лигандной способности, определяются «сульфидным» атомом серы. Тиосульфат-ион является анионом сильной кислоты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, неустойчивой в свободном состоянии. Этот ион может быть окислен с помощью различных окислителей, однако устойчив по отношению к кислороду воздуха как в твердом состоянии, так и в нейтральных и щелочных водных растворах. При $\text{pH} < 5,5$ тиосульфатный ион распадается с образованием S^0 и SO_2 . Тиосульфат-ион может связываться с центральным атомом различными способами, выступая в качестве монодентатного и бидентатного лиганда. В последнем случае ион $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ может быть терминальным, образуя циклы или мостики. При монодентатной координации лигандов $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ взаимодействие с золотом через сульфидный атом серы (рис. 16.1, *б*) определяется прочной σ -связью с атомом золота (I); в результате образуется комплекс линейной конфигурации [1]. Тиосульфат-ион может также выполнять роль «мостика» при образовании двухъядерного комплекса серебра (рис. 16.1, *в*).

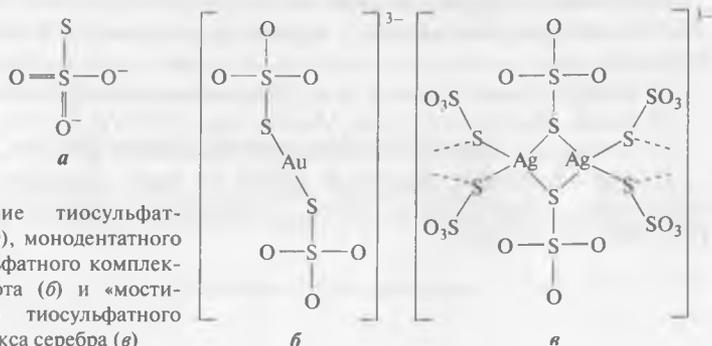
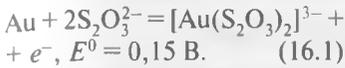


Рис. 16.1. Строение тиосульфат-иона (*a*), монодентатного тиосульфатного комплекса золота (*б*) и «мостикового» тиосульфатного комплекса серебра (*в*)

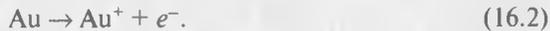
Растворение золота в тиосульфатном растворе можно представить в виде электрохимической реакции



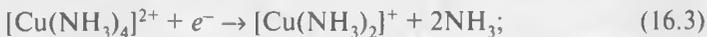
Так как для растворенного кислорода в щелочной среде $E^0 = 0,4 \text{ В}$, он может окислить Au (0) в водном растворе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до тиосульфатного комплекса $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$. Однако в реальных условиях эта реакция проявляется слабо, возможно, из-за высокого перенапряжения, сопровождающегося восстановлением кислорода на поверхности золота.

Определено, что для получения приемлемой скорости растворения золота в растворе должны присутствовать тиосульфат, аммиак и медь (II) (рис. 16.2) [2].

Депольризатором при окислении золота на катодных участках является тетраминный комплекс меди (II). На аноде возможно протекание электрохимических реакций (16.1) и (16.2):



На катоде возможно протекание следующих электрохимических реакций:



Редокс-равновесие пары $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ в аммиачном растворе описывается реакцией (16.5).

Хотя в соответствии с этой реакцией тиосульфатный комплекс Cu (I) является продуктом, в реальных условиях оба комплекса меди сосуществуют в растворе [3].

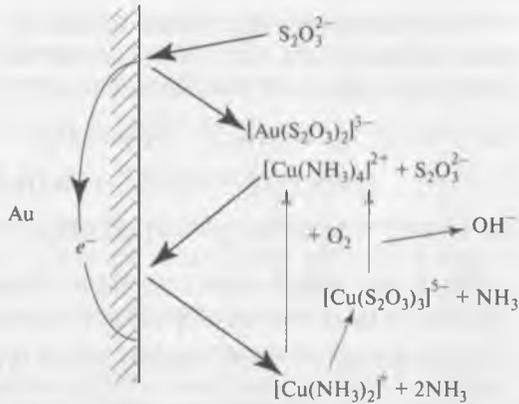
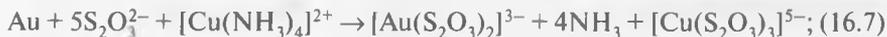


Рис. 16.2. Схема электрохимическо-каталитического механизма аммиачно-тиосульфатного растворения золота [2]

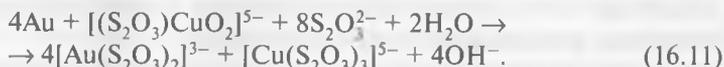
При тиосульфатном выщелачивании могут происходить химические превращения, сопровождающие растворение, окисление и комплексобразование с участием золота [3]:



Наличие в растворе кислорода необходимо для обратного перевода Cu (I) в Cu (II) в соответствии с легко реализуемой реакцией [3–5]



Кроме того, обнаружено, что в наокислороженных тиосульфатных растворах могут образовываться промежуточные соединения вида $[(\text{S}_2\text{O}_3)_3\text{CuO}_2]^{5-}$, обладающие повышенным потенциалом и принимающие участие в растворении золота [3]:



Для эффективного растворения золота окислительный потенциал должен поддерживаться на уровне 150–200 мВ (н. в. э.) [6].

Энергия активации, необходимая для растворения металлического золота в присутствии аммиака (pH = 10), избытка тиосульфата и Cu (II), составляет 15,5 кДж/моль [7]. Это значение возрастает до 28,0 кДж/моль, если в растворе отсутствуют аммиак и медь (II).

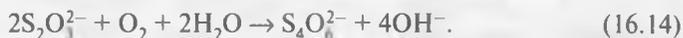
Катион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, присоединяя электрон на катодном участке поверхности золота, восстанавливается до $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$. Одновременно на анодном участке аммиак или тиосульфат-ион реагируют с Au (I), в результате в раствор переходят $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$ или $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$. Однако в избытке свободного тиосульфатного иона аммиачный комплекс превращается в более устойчивый ион $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$.

Кроме $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ на катоде может образоваться ион $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$; оба иона окисляются растворенным кислородом до $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Преобладание той или иной катодной реакции зависит от относительных концентраций комплексных ионов меди лигандов.

Этот механизм взаимодействия осложняется окислением тиосульфата до тетрагидратата, который далее диспропорционирует с образованием тригидрат- и тиосульфат-ионов:



В присутствии кислорода потенциал раствора принимает более высокие значения, что определяет быстрое окисление Cu (I) до Cu (II), однако в то же время медь (II) катализирует реакции окисления тиосульфат-иона:



Так как продукты разложения тиосульфат-иона замедляют скорость растворения золота¹, это двойное воздействие кислорода (полезное и вредное) следует учитывать, контролируя концентрацию Cu (II).

Для уменьшения разложения тиосульфатного иона при растворении золота используют щелочные растворы, что также позволяет ограничить переход в раствор примесей, в частности соединений железа.

В отсутствие аммиака золото пассивируется осадком элементарной серы – еще одним продуктом разложения тиосульфат-иона:



Существенная роль аммиака заключается в стабилизации катализатора (Cu (II)) и уменьшении перехода в раствор оксидов железа и силикатов – обычных сопутствующих минералов в золотосодержащих рудах.

Таким образом, одной из проблем тиосульфатного выщелачивания золота являются высокие (до 50 % [8]) потери тиосульфата. Эти потери определяются неоптимальными значениями концентраций реагентов и pH, наличием некоторых примесей и бактерий, а также ультрафиолетовым облучением. Разбавленные растворы тиосульфата (<0,01 моль/дм³) разлагаются быстрее, чем концентрированные (>0,1 моль/дм³), а растворы, приготовленные на основе свежевскипяченной воды, прошедшей двойную дистилляцию, проявляют высокую стабильность при условии хранения без доступа воздуха или при добавлении в приготовленный раствор нескольких миллилитров хлороформа.

В табл. 16.1 приведены значения свободной энергии образования различных соединений в системе Au (Ag) – S₂O₃²⁻ – Cu(II) – NH₃, использованные для термодинамической оценки процесса растворения золота [9].

¹ Это воздействие проявляется еще больше в результате старения тиосульфатных растворов.

Таблица 16.1

 Свободные энергии образования веществ для системы Au (Ag) – S₂O₃ – Cu – NH₃

Вещество	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	Вещество	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	Вещество	ΔG_{298}^0 , кДж/моль
S	0	Ag	0	Cu	0
S ₅ O ₆ ²⁻ (a)*	-956,0	AgO	10,9	CuO	-127,194
S ₃ O ₆ ²⁻ (a)	-958,0	AgOH	-92,0	Cu ₂ O	-146,356
S ₂ O ₆ ²⁻ (a)	-966,0	Ag ₂ O ₃	87	Cu(OH) ₂	-356,895
SO ₄ ²⁻ (a)	-486,5	Ag ₂ O	-10,8	CuS	-48,953
HS ₂ O ₃ ⁻ (a)	-541,8	Ag ₂ S	-40,5	Cu ₂ S	-86,1904
H ₂ S (a)	-27,3	Ag ²⁺ (a)	268,2	Cu ²⁺ (a)	64,978
HS ⁻ (a)	12,6	Ag ⁺ (a)	77,2	Cu ⁺ (a)	50,208
H ₂ SO ₃ (a)	-537,9	AgO ⁻ (a)	-23,0	[Cu(S ₂ O ₃) ₃] ⁵⁻ (a)	-1624,65
H ₂ S ₂ O ₃ (a)	-543,5	[Ag(S ₂ O ₃) ₃] ⁵⁻ (a)	-1598,3	[Cu(S ₂ O ₃) ₂] ³⁻ (a)	-1084,07
H ₂ S ₂ O ₄ (a)	-436,3	[Ag(S ₂ O ₃) ₂] ³⁻ (a)	-1058,6	[Cu(S ₂ O ₃)] ⁻ (a)	-540,991
HSO ₃ ⁻ (a)	-527,7	[Ag(S ₂ O ₃)] ⁻ (a)	-506,3	[Cu(NH ₃) ₃] ⁺ (a)	-10,293
HS ₂ O ₄ ⁻ (a)	-434,2	[Ag(NH ₃) ₂] ⁺ (a)	31,8	[Cu(NH ₃) ₂] ²⁺ (a)	14,477
S ²⁻ (a)	91,9	[Ag(NH ₃) ₂] ⁺ (a)	-17,5	[Cu(NH ₃) ₂] ²⁺ (a)	-32,259
S ₂ ²⁻ (a)	79,7	Au	0	[Cu(NH ₃) ₃] ²⁺ (a)	-73,212
S ₃ ²⁻ (a)	73,8	AuO ₂	200,8	[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺ (a)	-112,968
S ₄ ²⁻ (a)	69,4	Au(OH) ₃	-290,0	CuO ₂ ⁻ (a)	-181,167
S ₅ ²⁻ (a)	66,1	Au ₂ O ₃	163,2	HCuO ₂ ⁻ (a)	-256,981
S ₂ O ₇ ²⁻ (a)	-532,2	Au ₂ O ₃	163,2		
S ₂ O ₄ ²⁻ (a)	-600,6	Au ⁺ (a)	163,2		
S ₂ O ₈ ²⁻ (a)	-1115,0	Au ³⁺ (a)	433,5		
S ₄ O ₆ ²⁻ (a)	-1040,4	H ₃ AuO ₃ (a)	-258,6		
NH ₃ (a)	-26,7	[Au(S ₂ O ₃) ₂] ³⁻ (a)	-1050,2		
NH ₄ ⁺ (a)	-79,5	[Au(NH ₃) ₄] ³⁺ (a)	64,4		
		[Au(NH ₃) ₂] ⁺ (a)	-41,4–35,7		
		AuO ₃ ⁺ (a)	-24,3		
		HAuO ₃ ²⁻ (a)	-115,5		
		H ₂ AuO ₄ ²⁻ (a)	-191,6		

* a – aquatic (водный).

На рис. 16.3 приведена *Eh* – pH-диаграмма для метастабильной системы S – H₂O (стабильные анионы HSO₄⁻ и SO₄²⁻ не показаны) [2]. Видно, что в данной системе кроме тиосульфат-иона могут присутствовать и другие метастабильные ионы серы – сульфит SO₃²⁻, поли-

тионаты $S_nO_6^{2-}$ ($2 < n < 6$) и полисульфиды S_n^{2-} .

Эта система более сложна, чем многие системы металл – вода, так как сера может находиться во многих степенях окисления, легко образует цепные соединения и коллоидные взвеси. Из диаграммы также видно, что стабильность иона $S_2O_3^{2-}$ определяется узкой зоной, расположенной от нейтральной до щелочной области pH.

На рис. 16.4 показаны $Eh - pH$ диаграммы для системы $Cu - NH_3 - S_2O_3^{2-}$ при высоких и низких концентрациях реагентов [2]. Ясно, что следует избегать высоких значений pH, так как в этом случае медь будет выделяться из раствора в виде оксидов CuO или Cu_2O . При высоких значениях потенциалов стабильными являются комплексы $Cu(II)$, а при низких – тиосульфатный комплекс $Cu(I)$.

Снижение в растворе концентрации аммиака, тиосульфата и $Cu(II)$ существенно уменьшает зоны устойчивости ионов $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ и $[Cu(S_2O_3)_3]^{5-}$ и расширяет зоны устойчивости CuO , Cu_2O и Cu_2S .

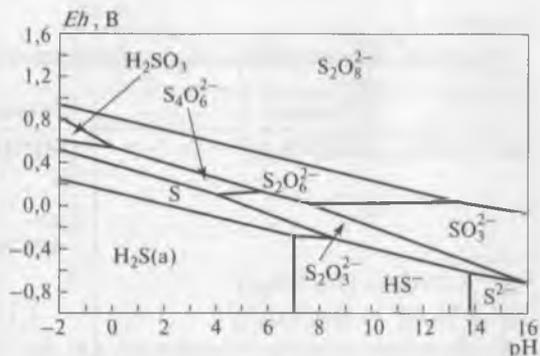


Рис. 16.3. Диаграмма $Eh - pH$ для метастабильной системы $S - H_2O$ при $[S] = 1$ моль/дм³

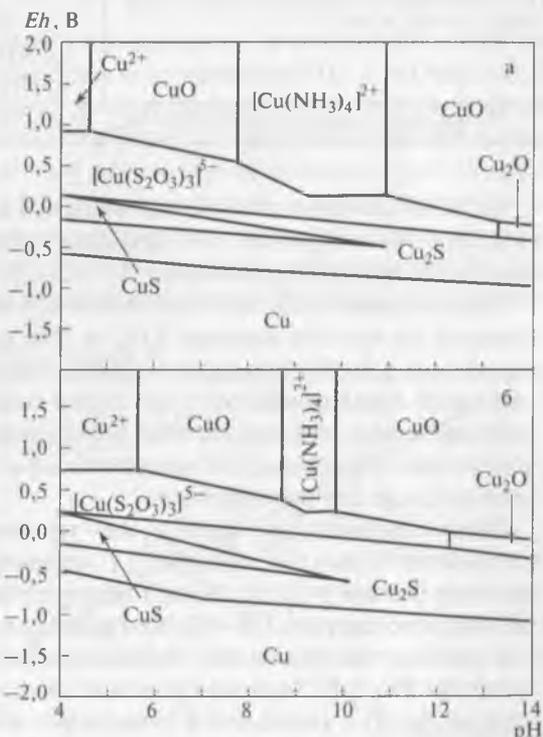


Рис. 16.4. Диаграмма $Eh - pH$ для системы $Cu - NH_3 - S_2O_3^{2-}$ при высоких (а) и низких (б) концентрациях реагентов, моль/дм³:
а – 1 $[S_2O_3^{2-}]$, 1 $[NH_3/NH_4^+]$, 0,05 $[Cu^{2+}]$; б – 0,1 $[S_2O_3^{2-}]$, 0,1 $[NH_3/NH_4^+]$, $5 \cdot 10^{-4}$ $[Cu^{2+}]$

Таблица 16.2

Значения констант равновесия при образовании комплексов Au (I) при 25 °С [14]

Реакция	Ионная сила	$-\lg\beta_2^*$	pK_a
$Au^+ + 2NH_3 \rightarrow [Au(NH_3)_2]^+$	10 $(NH_4)NO_3$	19,5 (а)	
		26,5 (б)	
		21,0 (в)	
$Au^{3+} + 4NH_3 \rightarrow [Au(NH_3)_4]^{3+}$	0,75 Na_2SO_4	18,0 (а)	
		~ 46 (β_4)	
$Au^+ + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow [Au(S_2O_3)_2]^{3-}$	1,1 KCl	26,0 (а)	
		28,0 (в)	
		29,4 (з)	
$[Au(NH_3)_4]^{3+} \rightarrow [Au(NH_3)_3NH_2]^{2+} + H^+$	1,0 Na/NH_4ClO_4		7,48
$NH_4^+ \rightarrow NH_3 + H^+$	0		9,26
	1,0 NH_4NO_3		9,43
	10 NH_4NO_3		10,5

* Принятые значения для $E^0(Au^+/Au)$, В: а — 1,69; б — 2,12; в — 1,83; з — 1,68.

Если же значение потенциала в данной системе будет мало, то золото не будет растворяться во всей области значений pH, а медь выделится из раствора в виде сульфида.

Характерной особенностью аммиачно-тиосульфатной композиции является то, что оба лиганда $S_2O_3^{2-}$ и NH_3 в растворе могут образовать комплексы с Au (I). Это делает принципиальным вопрос о предпочтительности образования того или иного комплекса в условиях выщелачивания золота, так как на этой основе определяются механизм взаимодействия и факторы, с помощью которых можно создавать условия, оптимальные для растворения.

Термодинамические оценки, как правило, указывают на большую стабильность комплекса $[Au(NH_3)_2]^+$ по сравнению с $[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$ при pH раствора больше 9 [2, 8]. Однако экспериментальные результаты выявили обратную картину [10–14], что прямо указывает на неточность исходных данных при проведении термодинамических расчетов и построении диаграмм $Eh - pH$. Значения констант равновесия при образовании комплексов Au (I) с аммиаком и тиосульфат-ионом приведены в табл. 16.2. Видно, что в отношении комплекса $[Au(NH_3)_2]^+$ имеется разброс данных.

Значение константы равновесия реакции



в различных работах составляет от $10^{0,4}$ до 10^{-17} [14]. Поэтому построенные на основании этих данных диаграммы $Eh - pH$ существенно отличаются: на некоторых из них имеется зона комплекса $[Au(NH_3)_2]^+$, стабильного при высоких значениях pH (рис. 16.5), в то время как на других диаграммах эта зона отсутствует.

Это обстоятельство сделало оправданным проведение исследования, посвященного определению относительной устойчивости комплексов $[Au(NH_3)_2]^+$ и $[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$ [14]. В качестве критерия оценки устойчивости комплексов была выбрана корреляция между значениями стандартных восстановительных потенциалов комплексных соединений двух металлов из одной и той же группы Периодической системы [15], в данном случае — между золотом и серебром (рис. 16.6). Корреляционное уравнение приведено в поле рисунка, для корреляции использованы данные для таких лигандов, как CN^- , Cl^- , Br^- , I^- , HS^- , SCN^- , $S_2O_3^{2-}$, TM , селеномочевина $CSe(NH_2)_2$ (CM), ацетонитрил (AN) и вода. На рисунке ясно видно, что корреляция не соблюдается для NH_3 (при расчете использовано значение $\beta_2 = 19,5$, см. табл. 16.2). Это указание на неточность исходных данных для расчета стимулировало определение термодинамических констант для комплексов золота косвенным путем — через значения констант устойчивости и стандартных по-

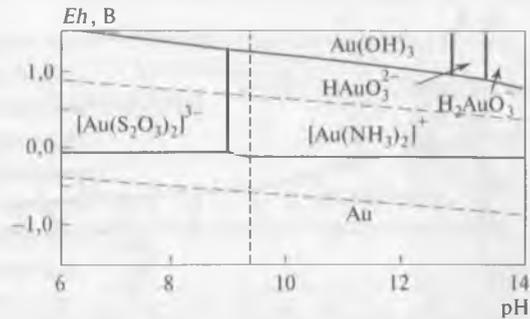


Рис. 16.5. Диаграмма $Eh - pH$ для системы $Au(0) - Au(I) - NH_3 - S_2O_3^{2-} - H_2O$ при $[S_2O_3] = 0,2$ моль/дм³, $[NH_3/NH_4^+] = 0,4$ моль/дм³, $[Au] = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, температуре 25 °C [2]

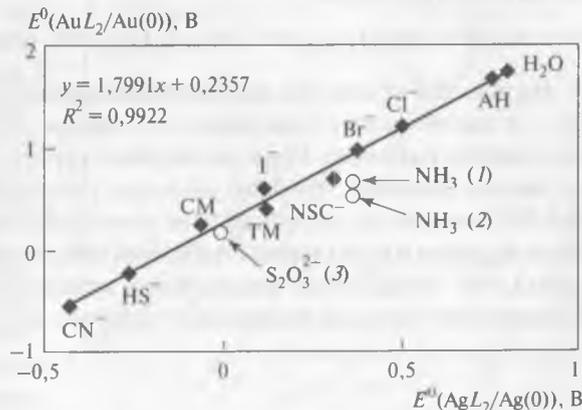


Рис. 16.6. Корреляция между $E^0(AuL_2/Au)$ и $E^0(AgL_2/Ag(0))$ для различных лигандов: 1 — по данным [16]; 2 — по данным [17]; 3 — по данным [18]

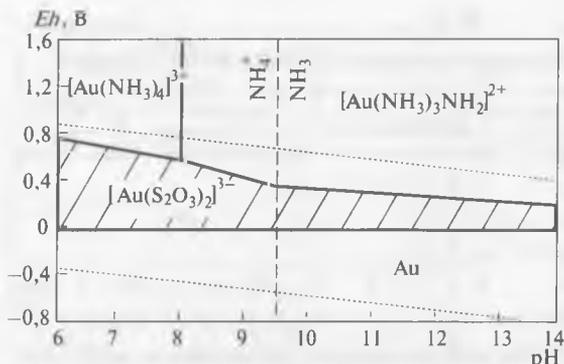
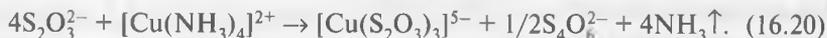


Рис. 16.7. Диаграмма $Eh - pH$ для системы $Au(0) - Au(I) - Au(III) - NH_3 - S_2O_3^{2-} - H_2O$ при $[Au(I)] = 10^{-5}$ моль/дм³, $[NH_3/NH_4^+] = 1$ моль/дм³, $[Na_2S_2O_3] = 0,1$ моль/дм³, температуре 25 °С

построена диаграмма $Eh - pH$ (рис. 16.7), на которой зона стабильности иона $[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$ существует в области значений $pH = 6-14$ при значениях потенциалов от 0 до +0,75 В [14]².

При изучении кинетических параметров растворения золота в тиосульфатных растворах использована модифицированная методика вращающегося диска (электрода) [20], что позволило фиксировать временные изменения химического состава раствора, т. е. концентраций лиганда и окислителя:



На рис. 16.8 приведены результаты экспериментов в виде зависимости $\Delta m - \tau$, где m — масса электрода, а τ — время. Ясно, что поведение золота и серебра различно. Если растворение серебра подчиняется линейному закону (реакция нулевого порядка, удельная скорость растворения $26,6 \cdot 10^{-5}$ моль/(м²·с), то растворение золота в пределах выбранного времени не линейно и характеризуется скоростью растворения в семь раз меньшей ($3,9 \cdot 10^{-5}$ моль/(м²·с)). Это различие определяется образованием осадка элементарной серы на поверхности золотого электрода [20, 21].

¹ Для $[Au(NH_3)_4]^{3+}$ получено значение $\lg \beta_4$, равное 57 [14].

² Показано, что в процессе растворения за счет адсорбции может образоваться промежуточное соединение — $\{Au(S_2O_3)_n Cu(NH_3)_p\}^{(2n-2)-}$, разлагающееся затем на $[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$ и $[Cu(NH_3)_3]^+$ или $[Cu(NH_3)_2]^+$ с последующей трансформацией в более устойчивые $[Cu(S_2O_3)_2]^{3-}$ и $[Cu(S_2O_3)_3]^{5-}$ [19].

тенциалов для комплексов серебра. В результате получены значения констант устойчивости комплексов $[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$ и $[Au(NH_3)_2]^+$, составившие (в виде $\lg \beta_2$) 24,0 и 13,0 соответственно¹. Это позволило определить константу равновесия для реакции (16.19), равную 10^{-11} (ионная сила 0,1).

На основе этих данных, существенно отличающихся от приведенных в табл. 16.2,

На рис. 16.9 приведен график, построенный в координатах, соответствующих параметрам уравнения Левича. Очевидно, что растворение серебра проходит в диффузионном режиме, в то время как для золота определяющей является скорость медленной поверхностной реакции. Это подтверждается данными, свидетельствующими о том, что при повышении температуры влияние пассивирующей пленки на поверхности золота ослабевает и скорость растворения золота начинает определяться смешанным режимом (см. рис. 16.9, кривая 3).

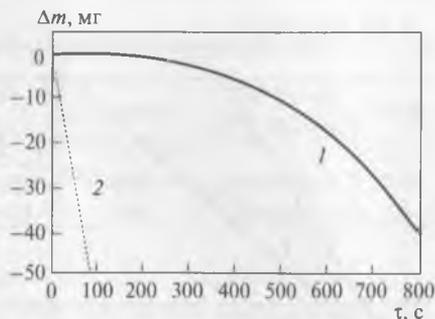


Рис. 16.8. Скорость растворения золота (1) и серебра (2) при $[S_2O_3^{2-}] = 0,4$ моль/дм³, $[NH_3] = 0,84$ моль/дм³, $[Cu^{2+}] = 25$ ммоль/дм³

Вместе с тем показано [22, р. 139–154], что повышение температуры после некоторого промежутка времени приводит к уменьшению количества золота, перешедшего в раствор, из-за пассивирования поверхности образующимся сульфидом меди.

Наличие серебра увеличивает растворимость золота в тиосульфатных растворах в несколько раз по сравнению с растворимостью чистого золота.

На рис. 16.10 показано влияние концентраций меди (II) и тиосульфатного иона на скорость растворения золота. При концентрации меди (II) меньше 5 ммоль/дм³ скорость растворения определяется транспортной стадией — диффузией Cu (II) к поверхности золота, а при больших концентрациях — кинетическим режимом. При низких концентрациях тиосульфата скорость растворения золота определяется кинетическим режимом, а при высоких — диффузией Cu (II).

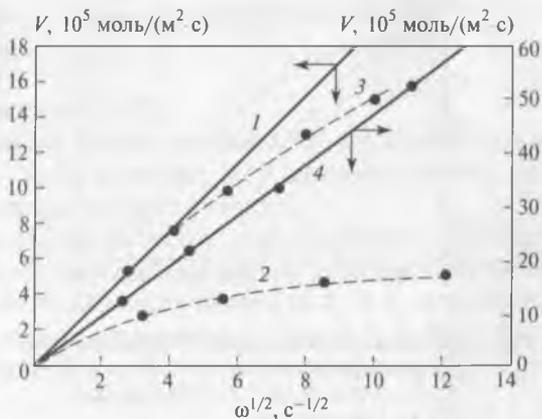


Рис. 16.9. Зависимость удельной скорости растворения от угловой скорости вращения дискового электрода:
1 — Au (расчет); 2 — Au (опыт, 20 °C); 3 — Au (опыт, 30 °C); 4 — Ag (расчет и опыт)

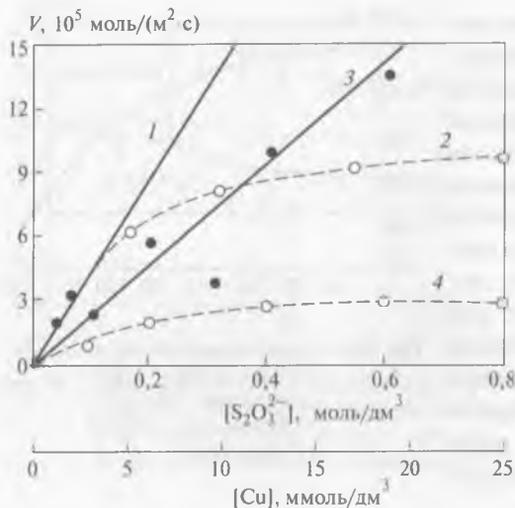


Рис. 16.10. Влияние концентрации меди (II) и тиосульфатных ионов на скорость растворения золота при $[Cu] = 25$ ммоль/дм³, $[S_2O_3^{2-}] = 0,4$ моль/дм³, $[NH_3] = 0,84$ моль/дм³, температуре 30 °С: 1 – Cu (расчет); 2 – Cu (эксперимент); 3 – $S_2O_3^{2-}$ (расчет); 4 – $S_2O_3^{2-}$ (эксперимент)

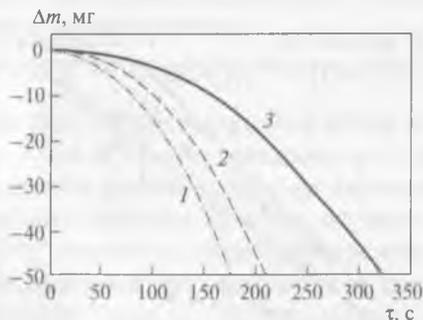


Рис. 16.11. Влияние концентрации NH_3 на скорость растворения золота: 1 – 0,40 моль/дм³; 2 – 0,84 моль/дм³; 3 – 1,68 моль/дм³

Изменение концентрации NH_3 влияет на устойчивость комплексов меди (II) и, следовательно, на значение потенциала редокс-пары Cu^{2+}/Cu^+ . Это определяет скорость взаимодействия меди (II) с тиосульфатом и в итоге – скорость растворения золота (рис. 16.11). При концентрации NH_3 меньше 0,4 моль/дм³ большая часть Cu (II) реагирует с ионом $S_2O_3^{2-}$, уменьшая тем самым количество тетрамина меди (II), необходимого для осуществления реакции растворения золота. При более высоких концентрациях окислительный потенциал пары Cu^{2+}/Cu^+ снижается, уменьшая движущую силу реакции. В результате этих экспериментов рекомендованы концентрации реагентов, определяющие оптимальную скорость растворения золота [20]: 0,2 моль/дм³ $S_2O_3^{2-}$, 0,4 моль/дм³ NH_4OH , 5 ммоль/дм³ меди (II) для условий кучного выщелачивания при 30 °С; 0,4 моль/дм³ $S_2O_3^{2-}$; 0,6 моль/дм³ NH_4OH и 10 ммоль/дм³ меди (II) для условий агитационного процесса.

В общем виде скорость растворения золота V может быть описана уравнением

$$V = k[Ok]^a \cdot [L]^b, \quad (16.21)$$

Таблица 16.3

Параметры кинетического уравнения $V = k[\text{Ок}]^a[L]^b$ (см. рис. 16.12)

Растворитель	[Ок], ммоль	[L], ммоль	[OH ⁻] или [H ⁺], ммоль	$k[L]^b$
O ₂ /CN ⁻	0,15–1,3	5	–	2,7
Cu (II)/S ₂ O ₃ ²⁻ /NH ₃	1–25	400	840 NH ₃	2,8
Fe (III)/SC(NH ₂) ₂ /H ₂ SO ₄	7,2–43	140	5 H ₂ SO ₄	2,8

где k – константа скорости, a и b – порядки реакции по окислителю (Ок) и лиганду (L) соответственно.

На рис. 16.12 приведен график, построенный в координатах $\lg V - \lg[\text{Ок}]$ для трех различных систем: CN⁻ – O₂, S₂O₃²⁻ – NH₃ – Cu (II) и SC(NH₂)₂ – Fe (III) [23]. Наклоны прямых на рис. 16.12 определяют порядок реакций, равный 0,6 по отношению к [O₂] и 0,9 – по отношению к [Fe (III)] и [Cu (II)] (табл. 16.3). Для меди, однако, порядок реакции принимает нулевое значение при высоких концентрациях Cu (II).

Несмотря на более низкую концентрацию CN⁻ по сравнению с SC(NH₂)₂ и S₂O₃²⁻ (см. табл. 16.3), значения $k[L]^b$ (длины отрезков, отсекаемых на оси y) сравнимы во всех трех случаях.

В соответствии с электрохимической кинетической моделью¹ скорости анодной и катодной реакций зависят от значений соответствующих электрохимических констант скорости k_a и k_k и концентрации электроактивных веществ в растворе C ; тогда $V_a = k_a C$ и $V_k = k_k C$. Так как скорости анодной и катодной реакций равны ($V_a = V_k = V$), получим:

$$V^2 = k_a k_k C^2; \quad (16.22)$$

¹ Электрохимия золота в тиосульфатных растворах более подробно рассмотрена в работах [3, 5, 24].

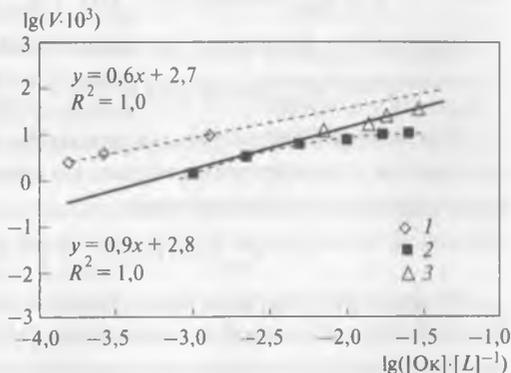


Рис. 16.12. Зависимость скорости растворения золота от концентрации реагентов, определенная методом вращающегося диска: 1 – O₂/цианид; 2 – Cu²⁺/NH₃ – S₂O₃²⁻; 3 – Fe³⁺/TM

$$V = (k_a k_k)^{0,5} C = k_m C, \quad (16.23)$$

где k_m – константа скорости наиболее медленной реакции, определяющей общую скорость растворения.

Показано, что для случая аммиачно-тиосульфатного растворения золота концентрации растворенных веществ можно связать со значением константы равновесия адсорбции $K_{\text{адс}}$, получая комбинированную модель [4, 23]:

$$C = K_{\text{адс}} [\text{Cu (II)}] [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] / \{1 + K_{\text{адс}} [\text{Cu (II)}] [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]\}. \quad (16.24)$$

Подставляя значение C из уравнения (16.23), получим:

$$V = k_m K_{\text{адс}} [\text{Cu (II)}] [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] / \{1 + K_{\text{адс}} [\text{Cu (II)}] [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]\}. \quad (16.25)$$

При низких концентрациях реагентов выражение $K_{\text{адс}} [\text{Cu (II)}] [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ становится пренебрежимо малым по сравнению с единицей и уравнение скорости приобретает вид:

$$V = K_{\text{адс}} [\text{Cu (II)}] [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = K_p [\text{Cu (II)}]. \quad (16.26)$$

Это означает, что реакция растворения имеет псевдопервый порядок по $[\text{Cu (II)}]$ при постоянной концентрации $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (K_p – константа скорости реакции псевдопервого порядка), что согласуется с данными рис. 16.12.

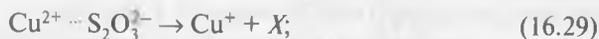
При высоких концентрациях Cu (II) и/или $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ получаем, что $1 + K_{\text{адс}} [\text{Cu (II)}] [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] \ll 1$, и уравнение (16.25) приобретает вид:

$$V = K_m. \quad (16.27)$$

Это объясняет, почему начальная скорость растворения золота перестает зависеть от концентраций Cu (II) и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ в случае их высоких значений (см. рис. 16.12).

При испытаниях, проведенных с реальными объектами, получены значения для константы скорости K_p и кажущейся константы скорости медленной поверхностной реакции $\sim 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ [23].

Ниже приведена схема взаимодействия ионов меди (II) и тиосульфата, где X и X' относятся к оксосоединениям серы [7]:



При отсутствии кислорода реакции (16.28) и (16.29) сопровождаются непрерывным снижением концентрации меди (II). При достаточном посту-

плении кислорода доминируют реакции (16.30) и (16.31), которые и являются инструментами оптимизации значения катодного потенциала, а следовательно, и скорости растворения золота.

Для выделения золота из тиосульфатных растворов могут быть применены: осаждение (порошками Zn, Cu [2, 25]), борогидридом натрия [25] и пероксидом водорода [27]), жидкостная экстракция (трибутилфосфатом и аминами [28–30]), электролиз [31] и сорбция на сильноосновных анионообменных смолах [32–34].

Основной сложностью при выделении золота из тиосульфатных растворов указанными методами является отсутствие селективности, в первую очередь по отношению к меди.

Из данных табл. 16.4 видно, что активный уголь ($E^0 = -0,14$ В) будет восстанавливать до металла хлоридный, тиоцианатный и ТМ комплексы золота (исключая растворы с высокой концентрацией ТМ). Восстановления золота из тиосульфатных растворов не происходит. Кроме того, несмотря на линейную структуру, тиосульфатный комплекс золота почти не сорбируется активным углем. На рис. 16.13 можно видеть, что анионы серы, наиболее удаленные от атома золота, тетраэдрически связаны с тремя атомами кислорода, что препятствует контакту атома



Рис. 16.13. Стереорасположение тиосульфатного комплекса золота на поверхности графита

Таблица 16.4

Потенциалы, характеризующие восстановление золота из растворов с его исходной концентрацией 10^{-5} моль/дм³

Соединение	Концентрация, моль/дм ³	E^0 , В	E , В
Тиомочевина	10^{-1}	0,11	-0,7
	10^{-2}		0,05
Тиоцианат	10^{-1}	0,47	0,30
	10^{-2}		0,42
Тиосульфат	0,5	-0,21	-0,47
	10^{-2}		-0,27
Хлорид	1,0	0,76	0,64
	10^{-2}		1,29
Цианид	10^{-2}	-0,79	-0,85
	10^{-3}		-0,73

золота с поверхностью угля¹ [35]. Вместе с тем сорбционная способность углей по отношению к тиосульфату золота резко возрастает при добавлении к раствору даже небольших количеств цианида [2].

По сравнению с цианированием отмечены следующие преимущества процесса аммиачно-тиосульфатного выщелачивания золота [1, 2, 36, 37].

1. Значительно меньшее воздействие на окружающую среду. Обычно используемые тиосульфатные соли, содержащие такие катионы, как Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и NH_4^+ , легко подвергаются биоразложению и оценены как безвредные законодательствами США, Австралии и стран Европы [1].

Обжиг некоторых золотосодержащих руд можно минимизировать при использовании тиосульфатного процесса, так как при этом происходит частичное растворение сульфидной матрицы и не проявляется поглотительная способность рудных составляющих.

2. Тиосульфатные растворы менее загрязнены металлами-примесями, следовательно, они могут быть использованы для переработки более широкого спектра упорных руд.

3. Скорость растворения золота в аммиачно-тиосульфатных растворах выше, а извлечение по крайней мере такое же.

4. Значительно меньше влияние «паразитной» сорбции золота природным органическим веществом [38].

4. Тиосульфатные соединения дешевле цианидных, кроме того, тиосульфат можно получать «на месте», используя для синтеза серу, содержащуюся в сульфидных рудах, сернистый газ и др. [2].

Сложности при использовании аммиачно-тиосульфатного процесса в первую очередь определяются окислением или диспропорционированием тиосульфата в водных растворах; в результате образуются такие соединения, как политионаты, сульфиты и сульфаты². Кроме того, комплексные соединения металл — тиосульфат легко разлагаются, образуя осадки элементной серы и сульфидов. В связи с этим отмечено [1], что в настоящее время еще не отработаны режимы выщелачивания, которые могли бы сделать конкурентоспособным аммиачно-тиосульфатное вскрытие золотосодержащих руд. Во многом

¹ Этот недостаток становится преимуществом при прямом выщелачивании руд, содержащих сорбционно активное углеродистое вещество.

² Окисление тиосульфата катализируется поверхностью сульфидных минералов, в частности пирита [39]. В то же время добавление небольших количеств пиролюзита позволяет увеличивать скорость и полноту извлечения золота без существенного влияния на расход тиосульфата [38].

это определяется тем обстоятельством, что механизм реакций в данной сложной многокомпонентной системе до конца не выяснен.

К недостаткам этого альтернативного процесса следует отнести и наличие аммиака, который легко выделяется из открытых емкостей. Этот газ сильно токсичен как в составе воздуха (ПДК 14 мг/м³, т. е. как у HCN), так и в воде, где концентрация свободного аммиака приравнивается к концентрации газообразного хлора. Вместе с тем аммиак предотвращает растворение силикатов и карбонатов, а такие минералы, как CaO, Fe₂O₃ и MnO₂, под воздействием NH₄OH (pH > 9,5) переводятся в нерастворимые гидроксиды.

Имеются сложности с выделением золота из тиосульфатных растворов, определяемые тем обстоятельством, что стандартные методы, такие как цементация и угольная сорбция, в данном случае неприменимы. Наиболее подходящим методом считается сорбция на анионообменных смолах, здесь главной проблемой является соадсорбция тиосульфата меди и политионатов. Возможно, что для селективного разделения пары золото – медь могут быть использованы различия в зарядах комплексов (три и пять), а также в их конфигурациях — у золота комплекс линейный, а у меди — треугольный.

При наличии в руде значительного количества соединений, обладающих восстановительной способностью, необходима предварительная окислительная обработка, чтобы удержать медь в растворе в виде Cu (II) и предотвратить существенное разложение тиосульфата. Если же руда выделяет в раствор кислоту, снижая pH, то стимулируется переход аммиака в ион аммония. Это может привести к быстрому восстановлению Cu (II) и снижению скорости растворения золота.

Для успешной реализации технологии на базе тиосульфатного выщелачивания золота необходимо [40]:

- определить степень влияния вмещающих минералов на расход тиосульфата;
- изучить воздействие конкретных минералов на процессы адсорбции и выделения из растворов золота и меди, а также на такие параметры раствора, как Eh и pH;
- выявить влияние (положительное или отрицательное) на технологические показатели таких металлов, как медь, серебро, свинец и цинк, а также воздействие качества воды;
- разработать способы удаления или разложения соединений серы, ухудшающих показатели некоторых технологических операций, например ионообменной сорбции из пульпы;

– испытать альтернативные системы на основе тиосульфатных растворов, не содержащих аммиак и позволяющих минимизировать разложение тиосульфата при сохранении высокой скорости растворения золота. В частности, вместо аминного комплекса меди в качестве окислителя предложено использовать оксалатный комплекс железа (III), что практически предотвращает разложение тиосульфата [41]. Среди других можно отметить композиции тиосульфат – кислород (при повышенных давлении и температуре) и тиосульфат – аммиак – никель (II) [42].

Библиографический список

1. *Grosse A., Dicoski G., Shaw M., Haddad P.* // Hydrometallurgy. 2003. Vol. 69. P. 1–21.
2. *Aulmore M., Muir D.* // Miner. Eng. 2001. Vol. 14, N 2. P. 135–174
3. *Zhang S., Nicol M.* // J. Appl. Electrochem. 2005. Vol. 35. P. 338–345.
4. *Byerley J., Fauda S., Rempel G.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973. N 6. P. 889–893.
5. *Breuer P., Jeffrey M.* // Hydrometallurgy. 2002. Vol. 65. P. 145–157.
6. *Abbruzzese C., Fornari P., Massida R. et al.* // Ibid. 1995. Vol. 39. P. 265–276.
7. *Jiang T., Chen J., Xu S.* Hydrometallurgy: fundamentals, technology and innovations. – Littleton : Soc. Min. Metall. Expl., 1993. P. 119–126.
8. *Zipperian D., Raghavan S., Wilson J.* // Hydrometallurgy. 1988. Vol. 19. P. 361–375.
9. *Smith R., Martell A., Motekaitis R.* Critically selected constants of metal complexes database. Version 5.0 software. – Nat. Inst. Standards and Technol, 1998.
10. *Wan R.* // Proc. Int. Conf. «World Gold'97». Singapore, 1–3 Sept. 1997. – Littleton : Soc. Min. Metall. Expl., 1997. P. 159–162.
11. *Meng X., Han K.* Hydrometallurgy: fundamentals, technology and innovations. – Littleton : SME, 1993. P. 206–221.
12. *Hancock R., Finkelstein N., Evers A.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1974. Vol. 36. P. 2539–2543.
13. *Nicol M., Malley G.* // Proc. Int. Conf. «Cyanide: social, industrial and economic aspects» / ed. C. Young, L. Twidwell, C. Anderson. – New Orleans : TMS, 2001. P. 469–483.
14. *Senanayake G., Perera W., Nicol M.* // Proc. 5th Int. Conf. «Hydrometallurgy 2003» / ed. C. Young. – Vancouver : TMS, 2003. Vol. 1. P. 155–168.
15. *Finkelstein N., Hancock R.* // Gold Bull. 1974. Vol. 7. P. 72–77.
16. *Han K.* // Proc. Int. Conf. «Cyanide: social, industrial and economic aspects» / ed. C. Young, L. Twidwell, C. Anderson. – New Orleans : TMS, 2001. P. 485–499.
17. *Skibsted L., Bjerrum J.* // Acta Chem. Scand. A. 1974. Vol. 28. P. 740–746, 764–770.

18. *Pouradier J., Gadet M.* // J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol. 1969. Vol. 66. P. 109–112.
19. *Senanayake G.* // J. Coll. Interface Sci. 2005. Vol. 286. P. 253–257.
20. *Jeffrey M.* // Hydrometallurgy. 2001. Vol. 60. P. 7–16.
21. *Hamilton I., Woods R.* // J. Appl. Electrochem. 1983. Vol. 13. P. 783–794.
22. Proc. 5th Int. Conf. «Hydrometallurgy 2003» / ed. C. Young. – Vancouver : TMS, 2003. Vol. 1. – 910 p.
23. *Senanayake G.* // Miner. Eng. 2004. Vol. 17. P. 785–801.
24. *Zhang S., Nicol M.* // J. Appl. Electrochem. 2003. Vol. 33. P. 767–775.
25. *Navarro P., Alvarez R., Vargas C., Alguacil F.* // Miner. Eng. 2004. Vol. 17. P. 825–831.
26. *Awadalla F., Ritsey G.* // Sep. Sci. Technol. 1991. Vol. 26, N 9. P. 1207–1228.
27. *Pat. 4913730 US.* Recovery of gold from aqueous solutions / Deschenes G., Ritsey G. ; publ. 03.04.1990.
28. *Zhao J., Wu Z., Chen J.* // Hydrometallurgy. 1997. Vol. 46. P. 363–375.
29. *Zhao J., Wu Z., Chen J.* // Hydrometallurgy. 1998. Vol. 48. P. 133–144.
30. *Zhao J., Wu Z., Chen J.* // Solv. Extr. Ion Exch. 1998. Vol. 16, N 6. P. 1407–1420.
31. *Gallagher M.* // Hydrometallurgy. 1989. Vol. 25. P. 305–316.
32. *Pat. 5354359 US.* Hydrometallurgical process for the recovery of precious metal values from precious metal ores with thiosulfate lixivant / Wan R., Le Vier M., Clayton R. ; publ. 11.10.1994.
33. *Nicol M., O'Malley G.* // J. Metals. 2002. Oct. P. 44–47.
34. *Zhang H., Dreisinger D.* // Hydrometallurgy. 2004. Vol. 72. P. 225–234.
35. *Ritchie I., Nicol M., Staunton W.* // Proc. Int. Symp. «Cyanide: social, industrial and economic aspects» / ed. C. Young, L. Twidwell, C. Anderson. – New Orleans : TMS, 2001. P. 427–440.
36. *Feng D., van Deventer J.* // Hydrometallurgy. 2002. Vol. 63. P. 189–200.
37. *Меремюков М. А.* // Цветные металлы. 2005. № 5/6. С. 105–112.
38. *Feng D., van Deventer J.* // Miner. Eng. 2007. Vol. 20. P. 533–540.
39. *Xu Y., Schoonen M.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1995. Vol. 59. P. 4605–4622.
40. *Senanayake G.* // Gold Bull. 2005. Vol. 38, N 4. P. 170–179.
41. *Chandra I., Jeffrey M.* // Hydrometallurgy. 2005. Vol. 77. P. 191–201.
42. *Muir D., Aylmore M.* Advances in gold ore processing / ed. M. Adams. – Amsterdam : Elsevier, 2005. P. 541–560.

Глава 17. Растворение золота в хлоридных растворах

В основе хлоридных способов переработки золотосодержащего сырья находятся химические реакции с золотом, металлами-примесями и вмещающими минералами за счет действия на них окислителей (Cl_2 , O_2 , Fe^{3+} , Cu^{2+} и др.) и лиганда, которым в данном случае является хлоридный анион.

17.1. Химия водных растворов хлора и его соединений

Значения энергии образования соединений хлора в воде при $T = 298 \text{ K}$ [1], кДж/моль:

Cl^-	-131,06
Cl_2	7,20
Cl_3^-	-120,08
ClO^-	-36,80
ClO_2^-	17,20
ClO_3^-	-3,30
ClO_4^-	-8,62
HCl	-131,06
HClO	-79,32
HClO_2	5,90
HClO_3	-3,30
HClO_4	-8,62

Система $\text{Cl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ необратима, ее свойства можно охарактеризовать метастабильной диаграммой $Eh - \text{pH}$ (рис. 17.1) [2].

Газообразный хлор хорошо растворим в воде. При этом растворенный хлор частично диспропорционирует, образуя хлороводородную и хлорноватистую кислоты [3]:



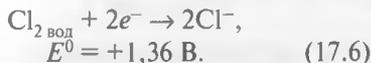
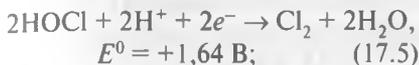
Если HCl полностью диссоциирована в разбавленных водных растворах, то HOCl является слабой кислотой:



Гипохлорит-ион взаимодействует с водой, увеличивая значение pH:



Ниже приведены две электродные полуреакции, соответствующие реакции (17.2). Видно, что HClO и Cl_2 являются сильными окислителями:



В результате гидролиза хлора образуется еще один сильный окислитель – хлоратный анион ClO_3^- :



Соединение ClO_3^- может образоваться и за счет дальнейшего окисления HOCl :



или за счет реакции диспропорционирования:



В области $\text{pH} < 3,3$ окислительные свойства водного раствора определяет пара $\text{ClO}_3^-/\text{Cl}_2$, а при $\text{pH} = 3,3-7,5$ основными окислителями являются Cl_2 и HOCl (рис. 17.2).

Хлоратный анион, в свою очередь, может быть окислен до наиболее термодинамически устойчивого соединения – перхлоратного аниона¹:

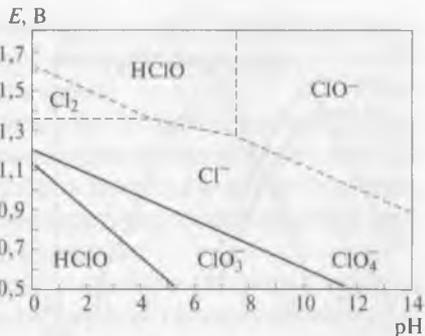


Рис. 17.1. Eh – pH-диаграмма для метастабильной системы хлор – вода (пунктирные линии) при 298 К, активности и парциальном давлении Cl_2 , равных 1. Сплошные линии соответствуют равновесию при окислении Cl (I) в составе кислоты HClO до Cl (V) и Cl (VII)

¹ Показано, что с помощью раствора HClO_4 достигается разложение такого упорного для цианирования минерала, как калаверит AuTe_2 , с переводом золота в элементное состояние [4].

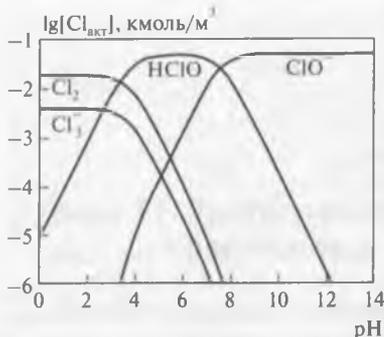


Рис. 17.2. Диаграмма, характеризующая распределение хлор-газа и его производных в воде при 25 °С в зависимости от рН [1].
Концентрация активного хлора 50 моль/м³ при общей концентрации хлора 1 кмоль/м³

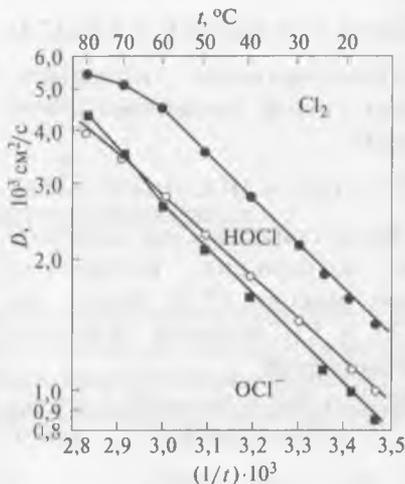


Рис. 17.3. Значения коэффициентов диффузии гипохлорит-иона, хлорноватистой кислоты и газообразного хлора в воде в зависимости от температуры

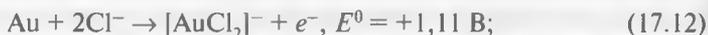
При нормальных условиях перхлоратный ион практически не обладает окислительными свойствами, но они начинают проявляться в полной мере при высоких температурах в растворах и при спекании вскрываемого материала с перхлоратами.

Сплошные линии на рис. 17.1 характеризуют равновесие между этими соединениями хлора. Воздействие температуры на коэффициенты диффузии хлорсодержащих окислителей показано на рис. 17.3. Следует учитывать, что при повышении температуры с 20 до 60 °С растворимость газообразного хлора в воде снижается в 3 раза.

17.2. Гидрохлорирование — растворение золота с участием Cl₂, HOCl и ClO₂⁻

17.2.1. Теоретические основы процесса

При окислении золота в водных хлоридных растворах могут образоваться два комплексных соединения:



Процесс окисления начинается при значениях потенциала выше 1,2 В, поэтому в системе должны присутствовать такие сильные окислители, как хлор-газ, озон или ион ClO⁻. Хлор-газ является наиболее

предпочтительным, так как помимо окислительного воздействия одновременно образует в водном растворе лиганды (хлорид-ионы), необходимые для связывания центрального атома.

Так как хлорид-ион образует с золотом (I) менее прочный комплекс, чем цианид-ион, для достижения сравнимых показателей при растворении золота приходится проводить процесс в достаточно кислой среде ($\text{pH} < 2$) при повышенной температуре и более высоком значении потенциала выщелачивающего раствора.

Процесс растворения золота в водных хлоридных растворах является двухстадийным [5, 6]. На первой стадии в качестве промежуточного продукта образуется бинарное соединение — хлорид золота, который на самом деле, как и цианид золота (I), имеет полимерное цепочечное строение с мостиковыми хлоридными лигандами, соединяющими атомы Au (I):

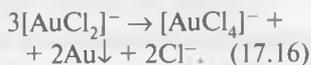


Вторым промежуточным соединением является $[\text{AuCl}_2]^-$, которое либо окисляется до Au (III):



либо в зависимости от значения потенциала диффундирует в раствор [6]. При значениях потенциала раствора, превышающих 1,4 В, поверхность золота пассивируется за счет образования оксидного слоя.

На рис. 17.4 приведена диаграмма Eh – pH для системы Au – Cl – H_2O . Видно, что в области устойчивого состояния воды образование комплексного аниона $[\text{AuCl}_4]^-$ возможно лишь при высокой кислотности. Наличие золота в данных условиях в виде аниона $[\text{AuCl}_2]^-$ невозможно из-за реакции диспропорционирования:



Устойчивое состояние аниона $[\text{AuCl}_2]^-$ наблюдает-

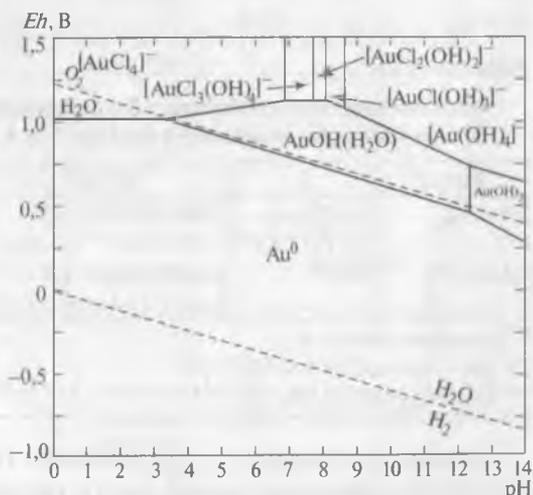


Рис. 17.4. Диаграмма Eh – pH для системы Au – Cl – H_2O [7]

ся только при очень низкой концентрации золота и при избытке хлоридных ионов. Такая ситуация, например, характерна для морской воды, где отношение содержаний хлорид-ионов и растворенного золота превышает 10^{10} [8].

Следует учитывать, что в системе Au – Cl – H₂O золото (III) может образовывать и другие комплексные соединения с участием и без участия хлорид-ионов [1].

Значения энергии образования некоторых гидроксо-, хлоро- и гидроксохлорокомплексов золота приведены в табл. 17.1 [2, 9–11], а констант устойчивости и стандартных электродных потенциалов [AuCl₂]⁻ и [AuCl₄]⁻ – в табл. 17.2 [12, 13].

Таблица 17.1

Энергия Гиббса образования соединений золота в воде при 298 К

Соединение	–ΔG ⁰ , кДж/моль			
	[2]	[9]	[10]	[11]
Au(OH) ₃	283,5	258,6	283,4	–
[Au(OH) ₄] ⁻	–	–	–	455,6
[AuCl ₃ (OH)] ⁻	–	–	–	275,7
[AuCl ₂ (OH) ₂] ⁻	–	–	–	340,9
[AuCl(OH) ₃] ⁻	–	–	–	400,3
[AuCl ₂] ⁻	151,0	–	151,2	–
[AuCl ₄] ⁻	234,6	–	235,1	–

Таблица 17.2

Значения констант устойчивости β и стандартных электродных потенциалов E⁰ хлоридных анионов золота в воде при 298 К [12, 13]

Анион	β	E ⁰ , В* ¹	Примечание
[AuCl ₂] ⁻	11,0* ² 7,9 (473 К)* ²	[AuCl ₂]/Au = 1,15	Относительно [Au(H ₂ O) ₂] ⁺ По данным [13]
[AuCl ₄] ⁻	26,0* ³	[AuCl ₄]/Au = 1,0 [AuCl ₄]/[AuCl ₂] = 0,92	Относительно [Au(H ₂ O) ₄] ³⁺

*¹ Относительно н. в. э.
 *² $\lg \beta_2 = \lg([AuCl_2^-]/[Au^+][Cl^-]^2)$.
 *³ $\lg \beta_4 = \lg([AuCl_4^-]/[Au^+][Cl^-]^4)$.

Следует учитывать, что в хлоридной гидрометаллургии золота существенное значение может иметь гидролиз иона [AuCl₄]⁻. Показано, что в водных растворах последовательно образуются такие комплексные соединения, как [AuCl₃(H₂O)], [AuCl₃(OH)]⁻, [AuCl₂(OH)₂]⁻,

$[\text{AuCl}(\text{OH})_3]^-$ и $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$, при этом их относительное содержание зависит от концентрации Cl^- и H^+ , а также от температуры [14, 15].

Диаграмма $Eh - \text{pH}$, учитывающая наличие в растворах хлоридных гидроксосоединений золота, приведена на рис. 17.5 [17].

При повышении температуры могут происходить редокс-реакции с участием хлорокомплексов золота [14]:



17.2.2. Система $\text{Au} - \text{Cl}_2(\text{Cl}_3^-) - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$

При изучении кинетики растворения золота в данной системе показано следующее [16, 17].

1. Скорость процесса гидрохлорирования частиц золота контролируется скоростью химической реакции, при этом удельная скорость растворения не зависит от геометрии и размера частиц, а также от интенсивности перемешивания. Значение энергии активации составляет 43,5 кДж/моль.

2. При значениях $\text{pH} < 1,5$ кислотность раствора не воздействует на скорость растворения золота, при увеличении значения pH до ~ 4 отмечено прогрессирующее снижение скорости с отсутствием существенного растворения золота при $\text{pH} > 4$.

3. Скорость растворения имеет первый порядок по отношению к общей концентрации

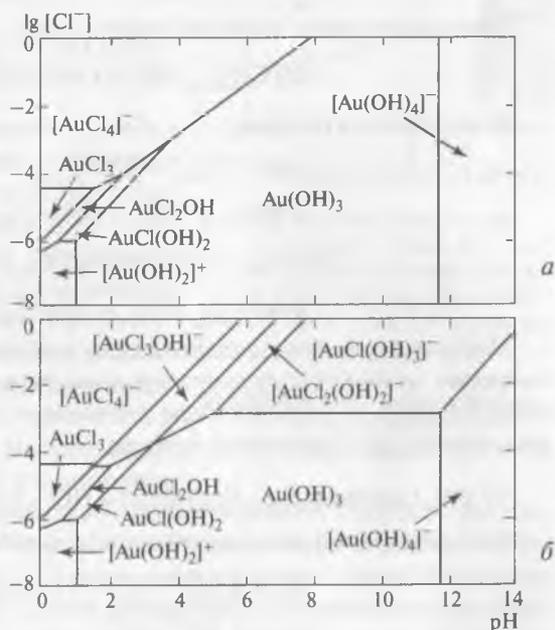


Рис. 17.5. Диаграммы $\lg[\text{Cl}^-] - \text{pH}$, учитывающие наличие в растворе гидроксо- и гидроксохлорокомплексов золота:

a — на основе значений констант равновесия, полученных расчетным способом (статистическая термодинамика); *b* — на основе значений констант равновесия, полученных экспериментально

хлор-газа и половину порядка по отношению к общей концентрации хлорид-ионов.

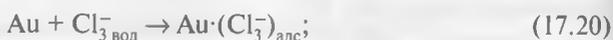
4. Эти зависимости позволили установить, что скорость гидрохлорирования золота V_{Au} в основном зависит от концентрации трихлорид-иона Cl_3^- в растворе:

$$V_{Au} = 4,25 \cdot 10^5 [Cl_3^-] \cdot \exp(-43,5/RT). \quad (17.19)$$

5. Механизм растворения золота имеет электрохимическую природу и включает поверхностные реакции:

а) на катодных центрах:

– адсорбцию трихлорид-иона, являющуюся самой медленной стадией:



– восстановление хлора до хлорид-иона:



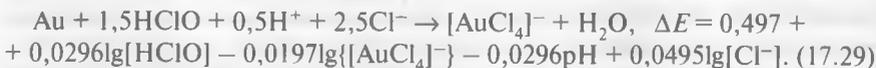
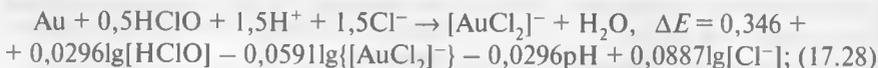
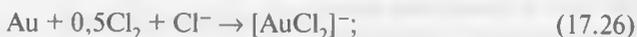
б) на анодных центрах:



Показано [18], что в сопоставимых условиях удельная скорость растворения золота при гидрохлорировании в 13 раз выше, чем при цианировании с использованием кислорода, и в 43 раза выше, чем при цианировании с продувкой воздуха.

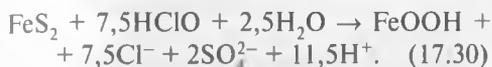
17.2.3. Система $Au - Cl_2(HOCl) - HCl - H_2O$

Растворение золота в данной системе характеризуется реакциями [17]:



Механизм растворения золота в растворе HOCl включает первоначальное образование на поверхности золота простого хлорида $[\text{AuCl}]_{\infty}$. Следующими стадиями являются: образование комплексного аниона $[\text{AuCl}_2]^-$, его переход в раствор и окисление с помощью HOCl до $[\text{AuCl}_4]^-$ [19, 20].

При значениях $\text{pH} > 2-3$ использование HClO позволяет, помимо окисления рудного золота, снизить скорость окисления сульфидных минералов (например, пирита) за счет пассивирования поверхности:



Характерные особенности кинетики растворения золота в системе $\text{Cl}_2/\text{HOCl} - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ изучены с помощью вращающегося дискового электрода [17]. Показано, что увеличение концентраций кислоты и хлорид-иона приводит к росту скорости электрохимического растворения золота и снижению значения коррозионного потенциала (рис. 17.6).

На рис. 17.7 приведены данные, полученные экспериментально и с помощью уравнения Левича [21], характеризующие удельную скорость растворения золота в зависимости от концентрации хлора в растворе. Показано, что для реакции (17.27) массоперенос золота при растворении почти полностью контролируется диффузией, в то время как при преобладании реакции (17.26) вклад диффузионного контроля не превышает 25 %.

На рис. 17.8 видно, что увеличение значения pH от 0 до 4 приводит к прогрессирующему снижению удельной скорости растворения золота, причем данные, полученные экспериментально, меньше полученных теоретическим расчетом для диффузионного контроля. Так как расчет приведен только для Cl_2 , то для HOCl вследствие меньшего значения

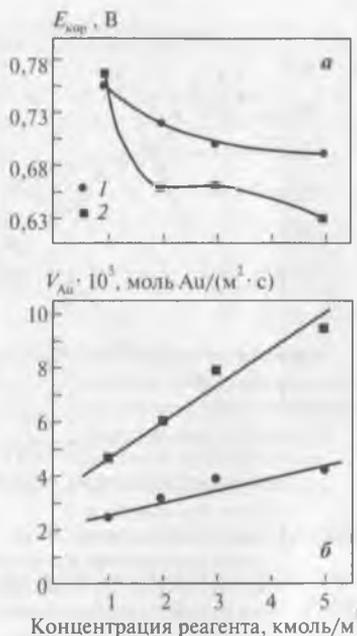


Рис. 17.6. Влияние концентрации иона Cl^- (1) при $\text{pH} = 4$ и концентрации HCl (2) на значение коррозионного потенциала (а) и удельную скорость растворения золота (б).

Частота вращения золотого дискового электрода 240 мин^{-1} , $[\text{Cl}_2] = 2 \text{ моль/м}^3$, $T = 285 \text{ К}$

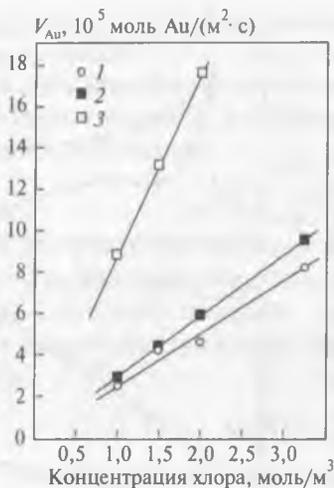


Рис. 17.7. Зависимость удельной скорости растворения золота от концентрации Cl_2 в растворе: 1 — $[\text{HCl}] = 1$ кмоль/м³, $T = 295$ К, частота вращения дискового электрода 240 мин⁻¹; 2, 3 — теоретические значения скорости растворения по Левичу [21] (2 — в виде $[\text{AuCl}_4]^-$; 3 — в виде $[\text{AuCl}_2]^-$)

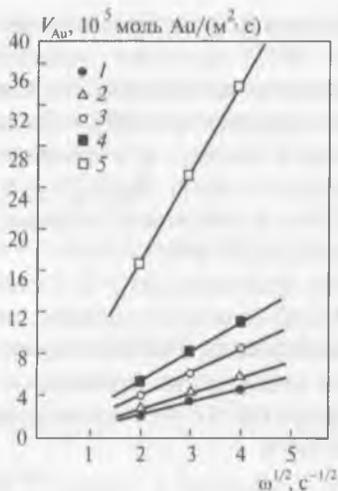


Рис. 17.8. Зависимость удельной скорости растворения золота от частоты вращения дискового электрода: 1–3 — $[\text{HCl}] = 1$ кмоль/м³, $[\text{Cl}_2] = 2$ моль/дм³ (1 — pH = 4; 2 — pH = 2; 3 — pH = 0); 4, 5 — расчетные значения скорости по Левичу [21] при массопереносе, контролируемом восстановлением Cl_2 (4 — образование $[\text{AuCl}_4]^-$; 5 — образование $[\text{AuCl}_2]^-$)

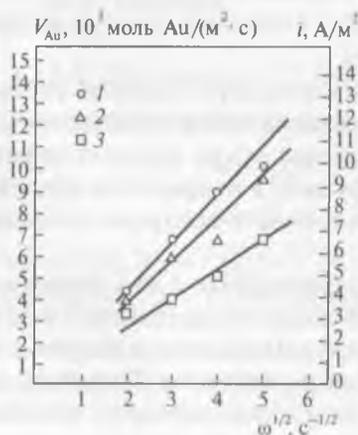


Рис. 17.9. Зависимость удельной скорости растворения золота от частоты вращения дискового электрода ω и pH: 1 — pH = 0; 2 — pH = 2; 3 — pH = 4. Общая концентрация хлора и других окислителей 2 моль/м³, $[\text{Cl}^-] = 1$ кмоль/м³, $T = 295$ К

коэффициента диффузии приведенные значения должны быть уменьшены в 1,32 раза.

На рис. 17.9 показано влияние частоты вращения дискового электрода и значений pH на удельную скорость растворения золота и плотность коррозионного тока. Скорость растворения была рассчитана на основе одноэлектронной реакции растворения золота (уравнение (17.27)); полученные результаты всего на 10 % отличаются от данных, полученных с помощью атомно-абсорбционного анализа электролита.

При использовании циклической вольтамперометрии золота обнаружено, что на положительной ветви вольтамперограммы, полученной в области pH от 0 до 4, проявились три пика (рис. 17.10, 2–4), характеризующие сложную последовательность реакций, определяющих растворение золота в виде ионов $[\text{AuCl}_2]^-$ при $E^0 = +0,8$ В (относительно стандартного каломелевого электрода (с. к. э.)) и ионов $[\text{AuCl}_4]^-$, одновременно образующихся при больших значениях редокс-потенциалов [17].

Два пика, наблюдаемые на отрицательной ветви вольтамперограммы (рис. 17.10, 1), характеризуют восстановление $[\text{AuCl}_4]^-$ до элементарного золота при более положительных потенциалах и совместное восстановление $[\text{AuCl}_2]^-$ и $[\text{AuCl}_4]^-$ – при низких значениях потенциалов.

17.2.4. Возможные объекты применения гидрохлорирования

Возможность использования гидрохлорирования как альтернативного процесса для переработки различных золотосодержащих объектов определяется рядом преимуществ перед цианированием:

– растворимость, а значит, и концентрация окислителя (хлора) в водных растворах значительно выше, чем у кислорода, что определяет высокую скорость процесса;

– гидрохлорирование может быть применено к переработке ряда упорных для цианирования золотосодержащих руд и концентратов, в том числе углистых, теллуристых, медистых, мышьяковистых, марганцовистых и других;

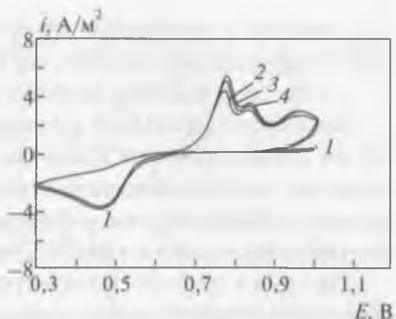


Рис. 17.10. Циклическая вольтамперограмма, полученная с помощью платинового электрода, погруженного в неподвижный электролит, содержащий $0,625$ моль/м³ $[\text{AuCl}_4]^-$, $0,198$ моль/м³ $[\text{AuCl}_2]^-$ и 1 кмоль/м³ HCl , при $T = 295$ К

– золото в результате выщелачивания образует хлорокомплексы, что обуславливает легкость его выделения из раствора;

– в раствор вместе с золотом переходят платина и палладий.

Так как различные виды гидрохлорирования (хлоринации) основаны на использовании вводимого или образующегося хлор-газа, применение этого процесса допустимо либо при использовании герметичного оборудования (например, автоклавного), либо при жестком контроле выделения и расходования хлора.

Так, для переработки золотосодержащих гравитационных концентратов предложено использовать хорошо известную систему $\text{HCl} - \text{Cl}_2$ с последующим осаждением металлического золота действием восстановителя – FeSO_4 [22]. Единственным, но существенным отличием этого процесса (Гравитэйр) является утилизация непрореагировавшего хлора с помощью мембранной технологии.

Испытан совмещенный процесс – сорбционное выщелачивание золота из флотационного сульфидного концентрата с помощью композиции $\text{Cl}_2 + \text{HCl}$ [23, 24]. Сорбционное выщелачивание в данном случае позволяет ликвидировать или уменьшить трудности, связанные с легкостью восстановления золота (III) из хлоридных растворов разнообразными органическими и неорганическими веществами.

На рис. 17.11 показано влияние расхода Cl_2 на извлечение золота; предельное извлечение достигалось при расходе $3,5 \text{ г Cl}_2/(\text{дм}^3 \cdot \text{ч})$. Показано, что извлечение золота существенно увеличивается (на 3–4 %) после добавления хлорида (NaCl).

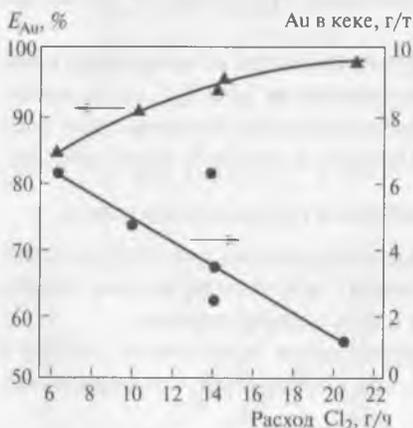


Рис. 17.11. Влияние расхода газообразного хлора на степень извлечения золота.

Ж:Т = 3:1, температура 15°C , длительность обработки 6 ч

Рис. 17.12 демонстрирует потребление Cl_2 в зависимости от содержания в концентрате серы, а на рис. 17.13 показана зависимость извлечения золота от длительности сорбционного выщелачивания.

Извлечение золота из марганцовистых руд и концентратов представляет особую проблему, так как при прямом цианировании таких материалов отмечены большие потери цианида за счет окисления минералами марган-

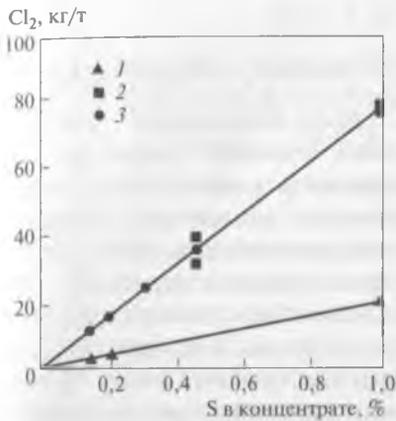


Рис. 17.12. Влияние содержания серы в концентрате на потребление хлора:
1 — по данным [25]; 2 — эксперимент; 3 — расчет

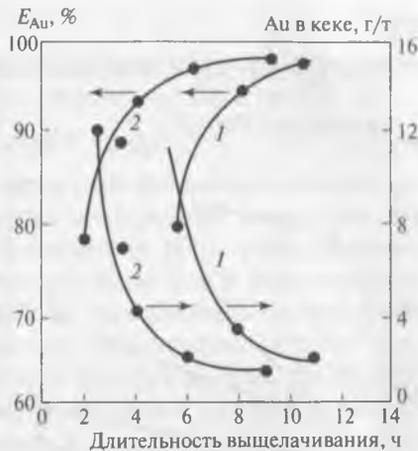


Рис. 17.13. Извлечение золота при последовательном применении выщелачивания и сорбции (1) и при сорбционной хлоринации (2).
 $E_h > 1,0$ В, Ж:Т = 3:1, длительность 6 ч, температура 15 °С

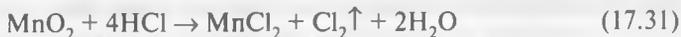
ца. Особую сложность вызывает наличие в марганцевых минералах

(главным образом в пиролюзите) тонкодисперсных золота и серебра, которые не вскрываются при измельчении. Различные технологические операции, направленные на разрушение оксидов марганца или на их перевод в более пористые соединения типа MnO , часто значительно дороже самого цианирования. На практике в качестве подготовительных операций перед цианированием этих руд используют [24]:

- хлорирующий обжиг;
- обработку сернистым газом (процесс Мак-Клюски);
- восстановительный обжиг (процесс Карона).

Эти дополнительные операции, усложняя технологию и увеличивая нагрузку на очистные сооружения, реализуются без учета тех свойств минералов, которые могут способствовать растворению золота. Так, в случае кислотного выщелачивания марганцовистых руд благодаря высокому значению окислительных потенциалов оксидов марганца (таких, как MnO_2 и Mn_2O_3) возможно растворение золота с переводом его в хлоридные комплексы [26–29].

Лигандом при этом является хлорид-ион, а окислителем — хлор, выделяющийся по реакциям:



или

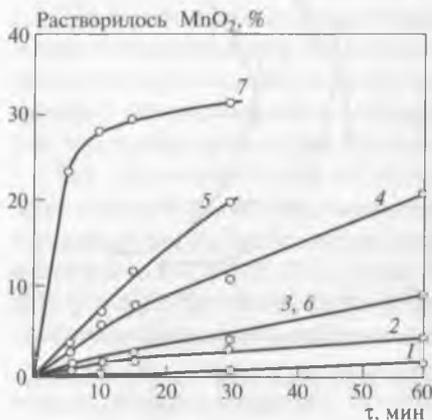


Рис. 17.14. Скорость растворения MnO_2 в кислых хлоридных растворах (график построен по данным [30]) при 25 (1–5) и при 70 °С (6, 7): 1 – HCl (1 моль/дм³) + MnO_2 ; 2 – HCl (1 моль/дм³) + MnO_2 + PbS ; 3 – HCl (8 моль/дм³) + MnO_2 ; 4 – HCl (8 моль/дм³) + MnO_2 + ZnS ; 5 – HCl (8 моль/дм³) + MnO_2 + CuFeS_2 ; 6 – HCl (4 моль/дм³) + MnO_2 ; 7 – HCl (8 моль/дм³) + MnO_2 + ZnS

Принципиальным отличием этого способа «доставки» газообразного хлора в зону реакции является то, что газ выделяется непосредственно в объеме раствора, на атомарном уровне. Это способствует его усвоению раствором без перехода в газовую фазу, что выгодно отличает метод от обычного варианта гидрохлорирования, когда используется, например, баллонный хлор. Выделение хлора в раствор происходит дозированно, в соответствии со скоростью растворения пирролюзита (рис. 17.14), а его расход определяется скоростью взаимодействия с компонентами руды. В связи с этим оптимальными являются такие параметры процесса, при которых поступление и расход хлора сбалансированы.

В данном случае видны преимущества этого способа получения окислителя (за счет самого рудного материала) перед способами введения

окислителя в виде реагентов (Cl_2 -газа, CaOCl_2 , NaOCl и др.).

В то же время описываемый процесс сохраняет главное преимущество перед цианированием – высокую скорость растворения золота (1–1,5 ч). Следует также отметить отсутствие проблем, связанных с очисткой стоков от цианидов.

Так как сульфидные минералы (MS) являются полупроводниками со слабо выраженным сопротивлением, они при контакте с электролитом приобретают некоторый равновесный потенциал [30]. Окислители, такие как Fe (III) или Cu (II), образуют с сульфидными минералами коррозионные пары, в результате на анодных и катодных участках поверхности минерала проходят реакции:





Пирролюзит также является полупроводником и приобретает потенциал при контакте с электролитом, где катодно растворяется [31, 32]:



Наличие пирролюзита в разбавленных минеральных кислотах существенно увеличивает растворимость сульфидных минералов как вследствие воздействия «свежего» окислителя (Cl_2), образующегося непосредственно в выщелачивающем растворе, так и под влиянием двух других факторов [30, 32]. Первым из них является наличие двух коррозионных пар: между сульфидом и окислителем (MS/Fe^{3+} или MS/Cu^{2+}) и между диоксидом марганца и восстановителем ($\text{MnO}_2/\text{Fe}^{2+}$ или MnO_2/Cu^+). Вторым фактором является то, что между значениями равновесных потенциалов, создаваемых в растворе электролита сульфидными минералами и диоксидом марганца, имеется существенное различие; в результате они образуют гальваническую пару. Показано, что в результате действия этой пары растворение сульфидного минерала будет сначала определяться катодным процессом, а затем — анодным; значение гальванического потенциала зависит от концентрации кислоты и может изменяться в широких пределах [32].

Газообразный хлор, выделяющийся в данной системе, является сильным окислителем и растворяет сульфидную матрицу:



Растворение сульфидных минералов за счет действия редокс-пар $\text{MnO}_2/\text{Fe}^{2+}$ и MS/Fe^{3+} будет сопровождаться вскрытием тонкодисперсного золота, что приведет к повышению степени его извлечения в раствор. Вместе с тем эти же взаимодействия определяют повышенное расходование пирролюзита за счет реакций с сульфидными минералами (в основном с пиритом). Так, из низкокачественной MnO_2 -руды за один час при температуре 100 °С может быть восстановлено свыше 98 % Mn [32]:



Источником образования Fe^{2+} является растворение пирита:



Из этих реакций ясно, что помимо расходования окислителей, способных участвовать в реакциях растворения золота (17.37) и

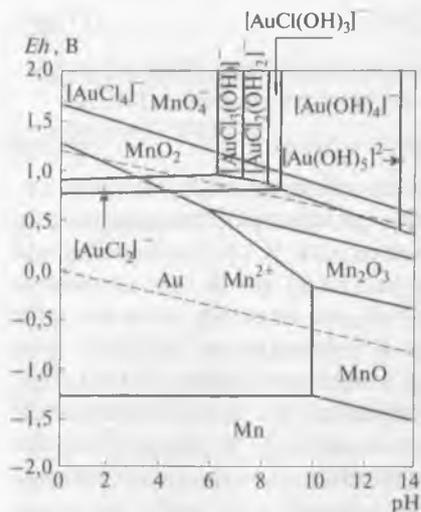


Рис. 17.15. Совмещенная диаграмма Eh – pH для системы $Au - Mn - Cl - H_2O$ при 298 K, $P_{общ} = 101,3$ кПа, $\alpha_{Au} = 10^{-6}$, $\alpha_{Mn} = 10^{-2}$, $\alpha_{Cl} = 1$

выделить области устойчивого существования ионов $[AuCl_4]^-$, Mn^{2+} и Cl^- ($pH < 1,0$; Eh от 0,98 до 1,36 В). При $pH = 1,0-0,5$ диоксид марганца разлагает воду с выделением кислорода. При еще более высокой кислотности будет происходить окисление хлорид-иона: $2Cl^- - 2e^- \rightarrow Cl_2$ и восстановление пиролюзита: $MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$. Определено, что в области активностей $[AuCl_4]^-$ и Cl^- от 10^{-2} до 10^{-6} pH раствора необходимо поддерживать на уровне 0,5–0,6 [27].

Для исследования кинетики растворения золота в хлоридной и хлоридно-сульфатной средах использован метод вращающегося диска [29]; показано, что до определенного значения интенсивности перемешивания растворение золота в обоих случаях лимитируется диффузией, после чего процесс переходит в кинетический режим. При повышении температуры растворение определяется скоростью химических реакций – на это указывают значения энергии активации (табл. 17.3). Полученные дробные значения порядков реакций отражают сложность механизма растворения¹.

¹ В работе [29] показано, что при некоторых условиях в данных системах могут образовываться пленки, содержащие элементарное золото.

(17.38), происходит образование элементарной серы, блокирующей поверхность контакта золото – раствор (реакция (17.39)). Кроме того, накопление в растворе ионов Fe^{2+} может привести к обратному восстановлению растворенного золота. Показано, что содержание сульфидной серы в золотосодержащей руде или концентрате при гидрохлорировании не должно превышать 1% [18]. Поэтому при использовании данного способа выщелачивания золота необходима предварительная обработка сульфидного сырья, например окислительный обжиг [27].

На совмещенной диаграмме (рис. 17.15), построенной для системы $Au - Cl - Mn - H_2O$, можно

Таблица 17.3

Кинетические характеристики растворения золота

Система	E_a , кДж/моль	Порядок реакции по веществу			
		MnO_2	HCl	H_2SO_4	$NaCl$
$HCl - MnO_2 - H_2O$	42,4	1,0	2,7	—	—
$H_2SO_4 - NaCl - MnO_2 - H_2O$	44,9	0,4	—	2,7	0,85

Гидрохлорирование неприменимо для прямой переработки сульфидных руд и концентратов из-за высокого расхода хлора¹. Так, например, руда, содержащая всего 1 % сульфидной серы (в составе пирита), потребует для полного окисления сульфида 82 кг Cl_2 /т. Если такое же количество серы входит в состав пирротина, расход составит более 100 кг Cl_2 /т. Поэтому хлоринацию целесообразно использовать при переработке рудных материалов, содержащих менее 1 % S. Обычными приемами для достижения этого показателя являются предварительное азирование пульпы, автоклавное окисление или обжиг.

Карбонаты в случае их присутствия в руде взаимодействуют с хлорсодержащими кислотами с выделением диоксида углерода:



Эти реакции увеличивают pH пульпы и расход хлора (наличие 1 % карбонатов в руде определяет расход 11,7 кг Cl_2 /т). Кроме того, карбонаты легко реагируют с кислотой, выделяющейся при окислении сульфидов:



Образующийся гипс увеличивает вязкость пульпы и образует покрытия на золоте, препятствующие его растворению.

Электрохимия водных растворов золота в системах $HCl - Cl_2$ и $HOCl - Cl_2$ более подробно рассмотрена в работах [17, 33].

17.3. Хлоридное выщелачивание (без участия Cl_2 и его производных окислителей)

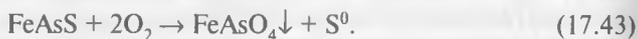
В практике переработки упорных золотосодержащих руд и концентратов для разрушения сульфидной матрицы перед цианированием используют такие гидрометаллургические способы, как автоклавное

¹ Показана возможность применения систем $MnO_2 - HCl - H_2O$ и $MnO_2 - H_2SO_4 - NaCl - H_2O$ для извлечения золота из более богатых материалов – гравитационных концентратов и анодных шламов [27].

или биологическое окисление. В качестве альтернативы предложен IG-процесс¹, использующий композицию $\text{Cl}^- + \text{O}_2$ [34], его отличием является то, что разрушение сульфидных минералов, определяющее вскрытие тонкодисперсного золота, и его растворение происходят одновременно, т. е. одностадийно.

Химическая сущность IG-процесса при разложении сульфидной матрицы ясна из рассмотрения поведения арсенопирита и пирита – минералов, являющихся обычной причиной упорности золота при цианировании.

Золото в составе арсенопирита может находиться в виде изоморфной примеси в кристаллической решетке либо в виде твердого раствора, что определяет необходимость полного разрушения кристаллической структуры. Теоретически такое разрушение может быть достигнуто за счет окисляющего действия кислорода:



Вместе с тем «прямое» окисление в реальных условиях не достигается (мала концентрация окислителя в растворе) и кислород принимает участие в разложении сульфидной матрицы косвенно – через промежуточную реакцию (при наличии в растворе редокс-пары $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$):



Эта реакция, определяющая появление в растворе «активного» окислителя – Cu^{2+} , происходит на границе раздела между раствором и барботируемыми пузырьками кислорода (воздуха). Затем происходит разложение арсенопирита:



Образующиеся в результате реакции (17.45) Fe (II) и Cu (I) далее окисляются за счет продувки воздуха (реакция (17.44)) и реакции



В присутствии Fe (III) мышьяковая кислота образует нерастворимый арсенат:



Растворение пиритной матрицы проходит по той же схеме и описывается суммарным уравнением



¹ Intec Gold.

Отличием от разложения арсенопирита является переход сульфидной серы в раствор в виде сульфат-ионов.

Отмечено, что если часть серы в кристаллической решетке пирита замещена мышьяком, то это увеличивает реакционную способность минерала [35].

Обычными параметрами процесса разложения сульфидов являются: концентрация хлорид-иона 8 моль/дм³, Cu(II)-иона 0,6 моль/дм³

и температура 90–95 °С. После корректировки pH известью избыток железа осаждается в виде гематита, а сульфат-ион – в виде гипса:

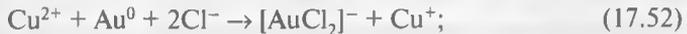


На рис. 17.16 приведены диаграммы *Eh* – pH для систем Au – H₂O и Cu – H₂O [35]. Видно, что при нормальных условиях и pH ≤ 4 медь присутствует в растворенном виде как Cu²⁺.

Если рассмотреть термодинамическую возможность окисления золота катионами меди (II), то значения свободной энергии образования указывают на малую вероятность такого процесса:



Вместе с тем если связывать продукты этих реакций в прочные комплексы, то равновесие в реакции растворения золота сдвинется вправо:



Значимыми параметрами процесса растворения золота в данных условиях являются концентрации NaCl и Cu (II), а также температура (рис. 17.17, 17.18).

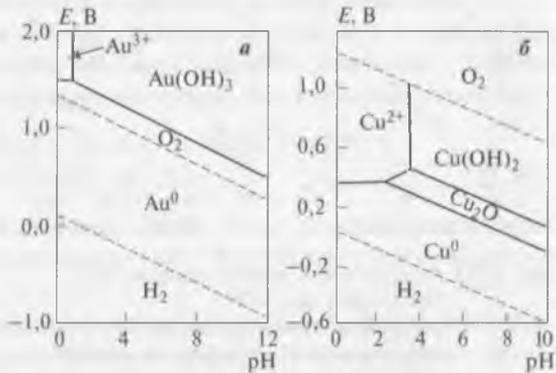


Рис. 17.16. *Eh* – pH-диаграммы для систем золото – вода (а) и медь – вода (б)

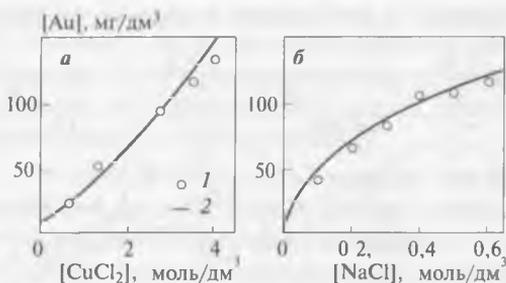


Рис. 17.17. Растворимость золота в системе $\text{CuCl}_2 - \text{NaCl} - \text{HCl}$ при 102°C :
 а – $[\text{NaCl}] = 3,42$ моль/дм³, $[\text{HCl}] = 0,1$ моль/дм³; б – $[\text{CuCl}_2] = 0,6$ моль/дм³, $[\text{HCl}] = 0,1$ моль/дм³; 1 – экспериментальные данные; 2 – расчетные данные

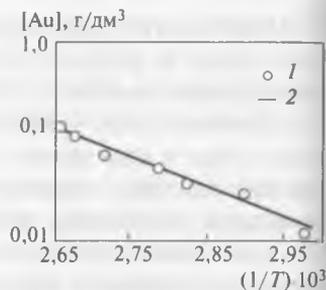
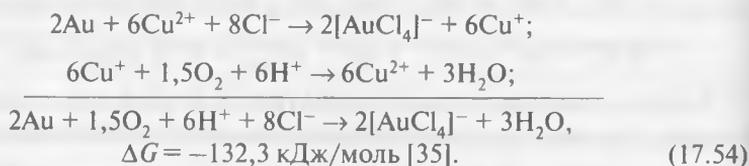


Рис. 17.18. Растворимость золота в хлоридном растворе как обратная функция от температуры: 1 – экспериментальные данные; 2 – расчетные данные.
 $[\text{NaCl}] = 3,42$ моль/дм³, $[\text{CuCl}_2] = 0,6$ моль/дм³, $[\text{HCl}] = 0,1$ моль/дм³

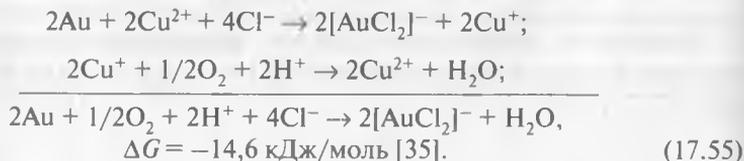
Для того чтобы предотвратить обратное протекание реакций (17.52) и (17.53), необходимо окислять ионы Cu^+ в Cu^{2+} , повышая тем самым отношение $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ (реакция (17.44)).

Так как скорость этой реакции высока [36], ионы Cu^{2+} действуют как катализатор реакции окисления золота.

Действие редокс-пары $\text{Cu (II)}/\text{Cu (I)}$ в растворе дополняется действием пары $\text{Fe (III)}/\text{Fe (II)}$. В результате совместного воздействия Cu (II) , Fe (III) и кислорода потенциал хлоридного раствора достигает значения, достаточного для образования хлорокомплекса золота (III):

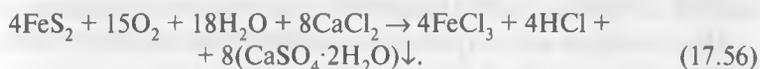


Вместе с тем золото способно растворяться, образуя хлоридный комплекс Au (I) :



Отрицательные значения свободных энергий для этих реакций показывают, что растворение золота в данных условиях возможно.

При проведении испытаний IG-процесса установлена возможность частичного ($\leq 40\%$) растворения наиболее упорного минерала — пирита за счет использования хлорида кальция и продувки кислорода (воздуха):



Образующаяся композиция реагентов ($\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$) растворяет золото, ассоциированное с пиритом ($Eh > 0,53 \text{ В}$), при извлечении на уровне 30–35 %.

Так как в оборотных растворах, поступающих с операции электролиза цинка, содержится анион BrCl_2^- , он может окислять пирит и легко растворять золото, находящееся в свободном состоянии¹.

Считается, что у этого метода переработки упорных концентратов имеется ряд преимуществ [34].

1. Процесс является одностадийным и легко совмещается с угольной сорбцией — извлечение золота из растворов, где его концентрация составляет 10–100 мг/дм³, происходит за 10–15 мин, емкость угля по золоту достигает 2–5 % (мас.).

2. Процесс не сопровождается образованием токсичных жидких или газообразных веществ, а мышьяк и сера удаляются в виде нерастворимых соединений.

3. К маточному раствору добавляется известь до получения значений pH ~ 3,5; в результате осаждаются соединения железа (III) и меди (II), которые отделяют фильтрацией и возвращают на выщелачивание золота. Такие примеси, как Cd, Mn и Mg, выделяются при добавлении гашеной извести (до значений pH ~ 9) в виде нерастворимых оксидов.

4. Процесс применим к переработке золотосодержащих отвалов, как старых, так и новых [38].

Для переработки золотосодержащих медных концентратов и полупродуктов предложен процесс «Гидрокоппер», основой которого является хлоридное выщелачивание золота в системе $\text{CuCl}_2 + \text{NaCl}$ при температурах 85–95 °С [25]. В этих условиях большинство сульфидных минералов растворяется, а менее растворимый халькопирит подвергается окислительному воздействию ионов Cu^{2+} :



¹ Аналогичный анион образуется и при электролизе меди [37].

Ионы Fe^{2+} затем окисляются воздухом до Fe^{3+} и железо осаждается в виде гематита (гетита), поэтому результирующая реакция имеет вид :



Конец разложения халькопирита фиксируется по увеличению редокс-потенциала, с этого момента начинает растворяться золото.

При необходимости требуемое значение потенциала (>600 мВ относительно Pt-электрода) устанавливают, вводя Cl_2 .

17.4. Выделение золота из хлоридных растворов

Среди методов выделения золота из хлоридных растворов с технологической и экономической точек зрения в первую очередь важны те, которые являются стандартными для цианидного процесса, т. е. сорбционные.

Способность активных углей сорбировать различные комплексы золота соответствует ряду: $[\text{AuCl}_4]^- > [\text{Au}(\text{CN})_2]^- > [\text{Au}(\text{SCN})_2]^- > [\text{Au}\{\text{SC}(\text{NH}_2)_2\}]^+ \gg [\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$.

Стандартный потенциал для полуреакции $[\text{AuCl}_4]^- + 3e^- \rightarrow \text{Au}^0 + 4\text{Cl}^-$ равен $0,76$ В, поэтому золото легко восстанавливается высоко-температурным углем ($E^0 = -0,14$ В). После адсорбции аниона $[\text{AuCl}_4]^-$ на поверхности активного угля происходит восстановление, в процессе которого электроны переходят от внутренних частей углеродных гранул к их поверхности, где выделяется металлическое золото [24]:



Золото видно на поверхности гранул угля даже при низких степенях насыщения, а максимальное насыщение достигает 60% (мас.) (рис. 17.19). Вместе с тем с помощью мессбауэровской спектроскопии показано [39], что некоторые модификации активных углей могут содержать золото в виде комплексов $[\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{AuCl}_2]^-$, $[\text{AuCl}_3\text{X}]^{n-}$,



Рис. 17.19. Микрофотографии полированных срезов гранул активного угля, на поверхности которых находится слой металлического золота

$[\text{AuCl}_2\text{X}_2]^{n-}$ и $[\text{AuClX}]^{n-}$, где X – элемент, с помощью которого золото связывается с углем (кислород, азот, сера или само золото).

Главными причинами, отрицательно влияющими на эффективность сорбции золота, являются высокая концентрация свободного хлорид-иона и наличие в растворе соединений, способных восстанавливаться аналогичным образом. Отрицательное воздействие избытка хлорид-иона видно из уравнения

$$E = E^0 + (0,059/n) \cdot \lg\{[\text{AuCl}_4^-]/[\text{Cl}^-]^4\}, \quad (17.60)$$

где E^0 – стандартный восстановительный потенциал (0,76 В) в растворе (1 моль/дм³ Cl^-); n – число передаваемых электронов. Отсюда ясно, что при увеличении концентрации хлорид-ионов потенциал полуреакции станет менее положительным, т. е. менее благородным. Температура при сорбции должна быть не выше 20 °С из-за возможности обратного перехода золота в раствор¹.

17.5. Кондиционирование углеродистых сульфидных руд с помощью растворов Cl_2 и HOCl

В конце 1970-х гг. для подавления сорбционной активности природного рассеянного углеродистого вещества (РУВ), ухудшающей показатели цианирования, была предложена окислительная обработка упорных руд с использованием хлора и/или гипохлорита натрия [41, 42].

В случае воздействия хлорноватистой кислоты на поверхность органического углерода теоретически возможна реакция [5]



Однако в реальных условиях поверхность углерода скорее подвергается модификации за счет образования хлорсодержащих углеводородов или карбонильных структур на основе карбоксильных групп COOH [5]. Эти поверхностные образования пассивируют углерод, блокируя активные адсорбционные центры. Ионизация карбоксильных групп в щелочном растворе определяет отрицательный заряд поверхности органического углерода, что препятствует сорбции анионов $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ [43].

С использованием сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии показано, что применительно к пиритно-углеродистому концентрату руды карлинского типа хлорирование позволяет окислить пирит до оксидов железа, однако нет явного воздействия на ор-

¹ Кинетика сорбции золота из хлоридных растворов активным углем рассмотрена в работе [40].

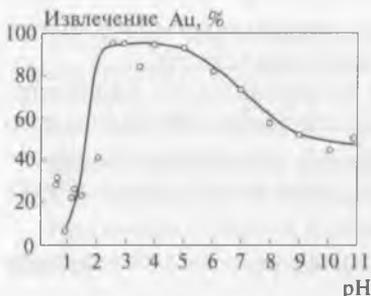


Рис. 17.20. Извлечение золота при цианировании как функция от pH пульпы при гидрохлорировании

ганический углерод, преобладающая часть которого остается неизменной [44]. В образцах, не обработанных хлором, на всех частицах углеродистого вещества присутствовали органические соединения, в состав которых входила сера (~3,1 % (мас.)). После хлорирования в образцах углеродистого вещества были обнаружены хлорсодержащие органические соединения (в количестве ~0,7 % (мас.)), предположено, что эти соединения определяют пассивирование поверхности природных сорбентов. Предположено также, что

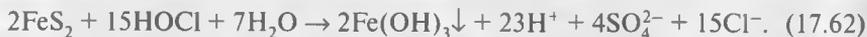
часть хлора может необратимо сорбироваться на периферии графитовой структуры с помощью ковалентной связи $C(sp^3) - Cl_x$ [45].

Пассивирование РУВ наиболее эффективно в области значений $pH = 3-5$, где преобладают гипохлорит-ионы, ослабление воздействия происходит при pH меньше двух и больше шести. Влияние этого эффекта на показатели последующего цианирования углеродистой руды (тренд Карлин) показано на рис. 17.20 [5].

Для подавления активности РУВ достаточна концентрация $HOCl \sim 1 \text{ г/дм}^3$, хотя расход кислоты может изменяться в зависимости от содержания в руде сульфидов и карбонатов, а также от характеристик раствора и времени обработки.

Оптимальная температура при окислении органического углерода является компромиссом между значением поглощения газообразного хлора раствором, большим при низких температурах, и скоростью диффузии гипохлорит-ионов (или скоростью химических реакций), растущей при повышении температуры. На практике в качестве оптимальной используют температуру $50^\circ C$ [46].

Водные растворы хлора легко окисляют все сульфиды, с которыми обычно ассоциировано золото. Ниже приведена реакция окисления пирита в области pH , характерной для технологии переработки углеродистых руд:



Другие сульфиды реагируют аналогично; мышьяксодержащие минералы разлагаются с образованием хлорида мышьяка $AsCl_3$, который может быть осажден и выделен в виде стабильного продукта.

Библиографический список

1. *Kelsall G., Welham N., Diaz M.* // J. Electroanal. Chem. 1993. Vol. 361. P. 13–24.
2. *Bertocci U., Wagman D.* Standard electrode potentials in aqueous solutions / ed. A. Bard, J. Jordan, R. Parsons. — New York : Marcel Dekker, 1985. P. 313–320.
3. *Snoeyink P., Jenkins D.* Water chemistry. — New York : John Wiley & Sons, 1980. — 480 p.
4. *Jayasekera S.* et al. // Electrochim. Acta. 1996. Vol. 41. P. 879–885.
5. *Marsden J., House I.* The chemistry of gold extraction. — New York : Ellis Horwood, 1993. — 597 p.
6. *Putnam G.* // Eng. Min. J. 1944. Vol. 145, N 3. P. 70–75.
7. *Heasman D., Sherman D., Ragnarsdottir K.* // Amer. Mineral. 2003. Vol. 88. P. 725–738.
8. *Паддефем П.* Химия золота : пер. с англ. — М. : Мир, 1982. — 264 с.
9. *Pourbaix M.* Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. — Houston : NACE, 1974. P. 400–405.
10. J. Phys. Chem. Ref. Data. 1982. Vol. 11, suppl. 2. P. 2–164.
11. *Baes C., Mesmer R.* The hydrolysis of cations. — New York : John Wiley & Sons, 1976. P. 284.
12. *Белеванцев В. И., Колонин Г. П., Васильева Н. Г.* и др. // Тр. Инст. геол. геофиз. СО АН СССР. 1982. № 505. С. 83–89.
13. *Skibsted L., Bjerrum J.* // Acta Chem. Scand. 1974. Vol. A28. P. 764–770.
14. *Raubenheimer H., Cronie S.* Gold: progress in chemistry, biochemistry and technology / ed. H. Schmidbaur. — New York : John Wiley & Sons, 1999. P. 557–632.
15. *Peck J., Tait C., Swanson B., Brown G.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1991. Vol. 55. P. 671–676.
16. *Vinals J., Nunez C., Herreros O.* // Hydrometallurgy. 1995. Vol. 38. P. 125–147.
17. *Diaz M., Kelsall G., Welham N.* // J. Electroanal. Chem. 1993. Vol. 361. P. 25–38.
18. *Каковский И. А., Губайловский В. В.* // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1975. № 1. С. 139–142.
19. *Baghalha M.* // Int. J. Miner. Process. 2007. Vol. 82. P. 178–186.
20. *Nicol M.* // Gold Bull. 1980. Vol. 13. P. 46–55.
21. *Левич В. Г.* Физико-химическая гидродинамика. 2-е изд. — М. : Физматлит, 1959. — 700 с.
22. *Anon* // Miner. Eng. Int. : Latest News. 2003. Oct. 21
23. *Ximing L., Jiajun K., Xinhui M., Bin L.* // Hydrometallurgy. 1992. Vol. 29. P. 205–215.
24. *Меретуков М. А.* Золото: химия, минералогия, металлургия. — М. : Руда и Металлы, 2008. — 528 с.
25. *Havarinen O., Hamalainen M., Lamberg P., Liipo J.* // J. Metals. 2004. Aug. P. 57–59.

26. *Белявский М. А., Зубарева Н. Ю., Мейерович А. С., Меретуков М. А.* // Тез. Всесоюз. конф. «Основные направления и меры по ускорению научно-технического прогресса в золото- и алмазодобывающей промышленности». Иркутск, 1985. — М.: ЦНИИцветмет экономики и информатизации, 1985. Ч. 2. С. 38.
27. *Меретуков М. А., Мейерович А. С.* // Цветная металлургия. 1992. № 3. С. 24–29.
28. *Пат. 2033446 РФ.* Способ переработки упорных серебро-, золотосодержащих руд и концентратов / Меретуков М. А., Мейерович А. С., Карабач С. А.; опубл. 20.04.1995.
29. *Инденбаум Г. В., Мейерович А. С., Меретуков М. А.* // ДАН СССР. 1986. Т. 290, № 3. С. 646–649.
30. *Madhuchhanda M., Devi N., Rath P. et al.* // Miner. Metall. Proc. 2001. Vol. 18. N 2. P. 106–109.
31. *Miller J., Wan R.* // Hydrometallurgy. 1983. Vol. 10. P. 219–233.
32. *Nayak B., Mishra K., Paramgury R.* // J. Appl. Electrochem. 1999. Vol. 29. P. 191–200.
33. *Gallego J., Castellano C., Calandra A., Arvia A.* // J. Electroanal. Chem. 1975. Vol. 66. P. 207–230.
34. *Wood P.* // Proc. Int. Conf. «Breaking new ground mining technology». — Fremantle, 2004. P. 26–48.
35. *McDonald G., Saud A., Barger M. et al.* // Hydrometallurgy. 1987. Vol. 18. P. 321–336.
36. *Papassiopi N., Gaunand A., Renon H.* // Chem. Eng. Sci. 1985. Vol. 40, N 8. P. 1527–1532.
37. *Alumore M.* // Advances in gold ore processing / ed. M. Adams. — Amsterdam : Elsevier, 2005. P. 501–539.
38. *Taylor A.* // Alta Metall. Serv. 2000. Oct. — 3 p.
39. *Cashion J., Brown L.* // Hyperfine Interact. 1998. Vol. 111. P. 271–280.
40. *Sun T., Yen W.* // Miner. Eng. 1993. Vol. 6. P. 17–29.
41. *Scheiner B., Lindstrom R., Henrie T.* // US Depart. Inter. 1968. Progr. Rep. N 2, 8.
42. *Scheiner B., Lindstrom R., Henrie T.* // J. Metals. 1971. Vol. 23, N 3. P. 37–40.
43. *Sibrell P., Wan R., Miller J.* // Proc. Int. Symp. «Gold 1990». — Salt Lake City : AIME, 1990. P. 355–364.
44. *Vassiliou A.* // J. Metals. 1988. Vol. 40, N 4. P. 26–28.
45. *Papirer E., Lacroix R., Donnet J. et al.* // Carbon. 1995. Vol. 33. P. 63–72.
46. *Birak D., Deter K.* // Proc. Int. Symp. on gold metallurgy / ed. R. Salter. — Montreal : CIM, 1987. P. 135–139.

Глава 18. Другие альтернативные растворители золота [1, 2]

18.1. Выщелачивание неорганическими реагентами

Гидроксид аммония ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) растворяет золото в виде диаминового комплекса при участии таких окислителей, как кислород, тетраминный комплекс меди (II) и/или гипохлорит-ион:



Показано, что для достижения удовлетворительной скорости растворения необходима температура свыше 150°C .

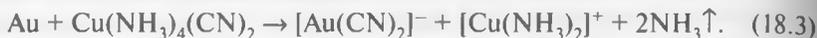
При проведении экспериментов на упорных рудах и концентратах (в автоклавном оформлении) за 3–4 ч извлекалось 80–96 % золота. Условиями экспериментов были: температура 190°C , $[\text{Cu}^{2+}] = 5\text{--}10 \text{ г/дм}^3$, $[\text{NH}_3] = 5,5 \text{ моль/дм}^3$, $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 0,5 \text{ моль/дм}^3$, давление кислорода 600–1000 кПа, размер зерен материала в загрузке –0,147 мм, плотность пульпы 10–25 % твердого.

$\text{NH}_3 + \text{NaCN}$. Это сочетание реагентов, впервые испытанное в начале XX в.¹, применяли для переработки Cu – Au-руд в течение почти ста лет, иногда ее используют для вскрытия объектов, содержащих цианируемые соединения меди (при повышенном расходе цианида натрия). Так, имеются сведения об использовании этого растворителя для переработки золотосодержащих отвалов на «Пари Дамп» в Калгурли (Австралия) и на заводе «Акжужт» (Мавритания) [5].

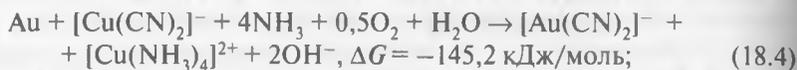
Считается возможным, что в цианидно-аммиачных растворах медь образует несколько комплексов со смешанными лигандами вида $\text{Cu}_x(\text{CN})_y(\text{NH}_3)_z$, где значения индексов зависят от соотношения и оче-

¹ Первыми публикациями на эту тему, вероятно, являются патент Ханта, полученный в 1902 г. (US Pat. 699108) и статья Джермана и др. [3]. Ссылки на патент Ханта, полученный в 1901 г. (см., например, [4]), основаны на каком-то недоразумении, так как предметом этого изобретения (US Pat. 689190) является осаждение золота из цианидного раствора порошком алюминия с последующей амальгамацией.

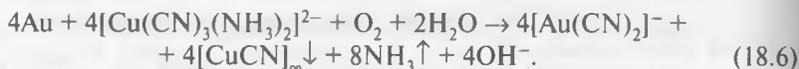
редности введения реагентов в раствор [4]. В анаэробных условиях наличие таких комплексов определяет растворение золота:



Предположено [5], что в основе процесса растворения золота находятся реакции:



Еще одним вариантом растворения золота является его взаимодействие со смешанно-лигандным комплексом меди в присутствии кислорода:



Как видно из реакций (18.5) и (18.6), использование такого комбинированного растворителя золота позволяет одновременно осаждать медь (I), которая при стандартном цианировании определяет высокий расход NaCN. Показано, что медь может также переходить в осадок в виде CuO, Cu₂O и CuCN [6].

Экспериментально показано, что с использованием аммиачно-цианидных растворов можно извлечь ~85 % золота, содержащегося в отвалах (хвостах флотации) завода «Тельфер» (Австралия) [4–6]. При содержании в отвалах 4–5 г/т золота и 1,2 % меди расход цианида составил 0,5–1,6 кг/т и аммиака – 1–3 кг/т.

Свыше 90 % золота может быть извлечено из халькопиритно-пиритного концентрата с использованием композиции цианид (0,1 г/дм³) – аммиак (0,5 моль/дм³) – этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) (0,01 моль/дм³). Роль ЭДТА заключается в связывании в комплекс растворенной меди и высвобождении цианидного лиганда, который связывает золото (I), переводя его в раствор.

Гидросульфид-ион (HS⁻). Образование гидросульфидных соединений золота при 25 °С является экзотермическим процессом, что определяется преобладанием ковалентного взаимодействия между Au (I) и HS⁻. С увеличением температуры реакции становятся эндотермическими и характеризуются высокими положительными значениями энтропии, что указывает на преимущественно электростатическое взаимодействие.

При околонейтральных значениях pH растворение золота протекает в соответствии с реакцией



Меньшая растворимость золота наблюдается в кислой и щелочной средах, где образуются комплексы $[\text{Au}(\text{OH})(\text{HS})]^-$ и $[\text{Au}_2(\text{HS})_2\text{S}]^{2-}$ [7, 8]. Значение энергии Гиббса образования гидросульфидного комплекса $[\text{Au}(\text{HS})_2]^-$ в воде при 298 К составляет 33,1 кДж/моль [9]; его максимальная растворимость определяется соотношением $\text{pH} = \text{p}K_1(\text{H}_2\text{S})$.

Так как скорость диффузии ионов HS^- и молекул H_2S меньше, чем для ионов CN^- и молекул O_2 , это определяет скорость растворения золота в гидросульфидных растворах по сравнению с цианированием (при одинаковой мольной концентрации реагентов).

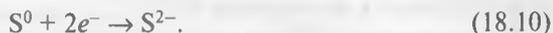
Кроме того, для данной системы не определен характер пассивационных и адсорбционных эффектов, влияющих на извлечение золота [10].

Полисульфиды (S_x^{2-}) в щелочных растворах образуют сульфидный комплекс Au (I). Известно несколько попыток использования полисульфида аммония для переработки мышьяковистых золотосодержащих концентратов. При изучении электрохимического поведения золотого электрода в растворе полисульфидов показано, что растворение золота происходит в результате адсорбции полисульфида на его поверхности с одновременным окислением реагента [11, 12]:

— на аноде:



— на катоде:



Катодная реакция показывает, что элементная сера при растворении золота действует как окислитель, поэтому добавление к полисульфидным растворам окислителя не нужно. Вместе с тем для получения удовлетворительного извлечения золота необходима высокая концентрация полисульфида (>2 моль/дм³).

Композиция $\text{HS}^- + \text{H}_2\text{S} + \text{S}^0$ опробована для извлечения золота из руды одного из месторождений компании «Плэйсе Доум» (Канада) [10]. Показано, что реакция выщелачивания сопровождается образованием полисульфидов, также принимающих участие в растворении золота:





где $x = 2-8$.

Оптимальными условиями, при которых достигалось 83–87%-ное извлечение золота, были: содержание твердого в пульпе 26 % (мас.), давление H_2S ~400 кПа при концентрациях 0,55 моль/дм³ NaSH и 1 г/дм³ S⁰.

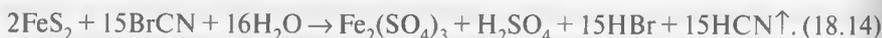
Гидросульфит-ион HSO_3^- и сернистая кислота H_2SO_3 испытаны для извлечения золота из углеродистых руд. Показано, что в области pH = 3–5 лигандом для золота является гидросульфит-ион, а при pH свыше 7 – сульфит-ион SO_3^{2-} .

В этой системе золото образует следующие комплексы: $[\text{Au}(\text{HSO}_3)_2]^-$ (pH = 3–5), $[\text{Au}(\text{HSO}_3)\text{SO}_3]^{2-}$ (pH = 5–7) и $[\text{Au}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$ (pH > 7).

Одна из версий процесса включает нагрев исходной пульпы (50 % твердого) до 35–45 °С с последующим кондиционированием с помощью H_2S (2–5 кг/т) для образования комплексов золота с серой. Оптимальное значение pH = 4–5 устанавливается за счет барботажа SO_2 (15–50 кг/т). Пульпа затем перемешивается в течение 16–20 ч воздухом для образования окислительных условий. В пульпу вводят ионообменную смолу для совмещения процессов растворения и выделения золота. Показано, что с помощью этой системы извлечение золота из некоторых упорных руд может достигать 80 %.

Бромцианид BrCN был опробован в начале XX в. для переработки комплексных золотосодержащих руд, упорных к цианированию. Расход этого реагента резко увеличивался при наличии сульфидов или теллуридов. Приготовление BrCN «на месте» затруднено из-за необходимости жесткого контроля за смесью исходных веществ – NaBr, NaBrO₃, NaCN и H_2SO_4 , так как, например, избыток цианида или кислоты приведет к выделению HCN.

Растворению золота и пирита соответствуют реакции:



Между 1900 и 1920 гг. с помощью этого метода перерабатывали некоторые руды, содержащие золото в составе арсенопирита и теллуридов [1].

Показано, что этот процесс может представлять интерес для руд района Калгурли с малым содержанием теллуридов золота и пирита.

Бром запатентован Шеффером еще в 1882 г. (US Pat. 267723) для обработки золотых руд в чанах или бочках и некоторое время использо-

вался в промышленном масштабе. Система Br_2/Br^- оценена в качестве возможного варианта кучного выщелачивания, показано, что при этом окисляются некоторые сульфидные минералы. Рекомендуемыми концентрациями при выщелачивании золота являются: $[\text{Br}_2] = 2-5 \text{ г/дм}^3$ и $[\text{Br}^-] = 0-10 \text{ г/дм}^3$ при $\text{pH} = 5-8$ [13]. Однако при наличии минералов марганца процесс приходится проводить при $\text{pH} < 3$ для предотвращения осаждения его соединений, блокирующих поверхность золота.

Реакции растворения золота аналогичны протекающим при взаимодействии с газообразным хлором:



На рис. 18.1, а приведена $Eh - \text{pH}$ -диаграмма, характеризующая параметры узкой зоны для существования иона $[\text{AuBr}_2]^-$ и более обширной зоны для $[\text{AuBr}_4]^-$ [14].

Установлено, что, несмотря на высокую стоимость, бром может быть использован для окисления теллуридов золота и небольших количеств золотосодержащего пирита в условиях, близких к нейтральным значениям pH .

Основные технологические сложности определяются летучестью и высокой коррозионной активностью газообразного брома. Поэтому в качестве окислителей в «связке» с Br^- предложено использовать Fe(III) , H_2O_2 или NaOCl , а для решения проблем, связанных с выделением в атмосферу брома, — органические бромиды типа Geobrom 3400 [13].

Бромидно-хлоридная смесь $\text{NaBr} + \text{NaCl}$ испытана для выщелачивания золота в присут-

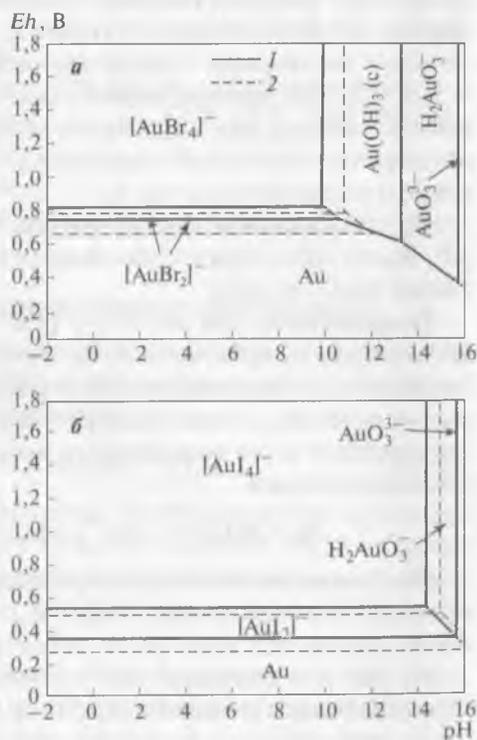
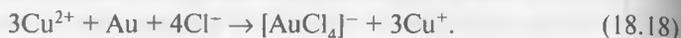
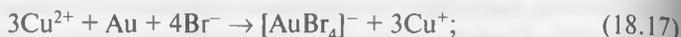


Рис. 18.1. $Eh - \text{pH}$ -диаграммы для систем $\text{Au} - \text{Br}_2 - \text{H}_2\text{O}$ (а) и $\text{Au} - \text{I}_2 - \text{H}_2\text{O}$ (б) при 25°C :
 $1 - \alpha_{\text{Au}} = 10^{-3}$; $\alpha_{\text{Br}^-} = \alpha_1 = 1$; $2 - \alpha_{\text{Br}^-} = \alpha_1 = 5$

ствии окислителя — ионов меди (Intec-процесс). Золото растворяется в соответствии с реакциями:



Оптимальными параметрами процесса являются: температура 90–100 °С, концентрация бромид-иона 1 моль/дм³, хлорид-иона — 6 моль/дм³ и Cu^{2+} — 20–40 г/дм³ [15].

Йод и йодсодержащие соединения являются более слабыми окислителями, чем бром и тем более хлор, но йодид как лиганд образует с золотом (I) более прочные комплексы, чем остальные галогениды. Однако стоимость йода и его соединений значительно выше, чем системы Br_2/Br^- . Растворимость молекулярного йода в воде мала, поэтому его растворяют в водном растворе йодида щелочного металла, в котором образуются полийодидные анионы I_n^- ($n = 3, 5, 7, 9$). Выщелачивание проводят растворами с концентрацией I_2 1 г/дм³ и NaI 9 г/дм³ при pH = 5–9 [13]. При использовании системы I_2/I^- обычно не окисляются такие сульфиды, как пирротин и халькозин. Максимальная скорость растворения золота зафиксирована для системы I^-/OCl^- , при этом активным реагентом является I_3^- .

Eh – pH-диаграмма для системы $\text{Au} - \text{I}_2 - \text{H}_2\text{O}$ показана на рис. 18.1, б [14]. Видно, что в присутствии йода металлическое золото образует комплексы $[\text{AuI}_2]^-$ и $[\text{AuI}_4]^-$.

Тиоцианат-ион при pH = 1–3 (350–450 мВ) и концентрации 0,01–0,05 моль/дм³ в присутствии, например, Fe^{3+} является эффективным лигандом для связывания золота (III), однако реагент разлагается за счет окисления, а также реагирует с катионами различных металлов, что приводит к его повышенным расходам. Растворение золота соответствует реакции



При снижении потенциала раствора (из-за окисления тиоцианата железом (III)) образуются $[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$ и такие промежуточные соединения, как тиоцианоген $(\text{SCN})_2$ и тритиоцианат $(\text{SCN})_3^-$ [16].

На рис. 18.2 приведена *Eh* – pH-диаграмма, характеризующая термодинамическое равновесие системы $\text{Au} - \text{SCN}^- - \text{H}_2\text{O}$ [17].

* В отношении соединения $[\text{AuI}_4]^-$ в настоящее время не выяснено, является ли оно соединением Au (III) или это комплекс Au (I) состава $\{[\text{AuI}_2] \cdot \text{I}_2\}^-$ с нейтральной молекулой I_2 во внешней сфере (указано рецензентом Н. В. Воробьевым-Десятовским).

Так как при $\text{pH} > 3$ в результате гидролиза осаждается Fe (III) , оптимальными при растворении золота являются значения $\text{pH} = 1,5-2,5$.

FeCl_3 в кислых растворах, особенно при повышенных температуре и давлении, является эффективным реагентом для переработки различных концентратов, растворяя как цветные, так и благородные металлы. Использование этого реагента затруднено из-за высокой коррозионной активности системы и значительных капитальных затрат на оборудование. Вместе с тем показано, что с помощью FeCl_3 можно выщелачивать золото в условиях стандартного автоклавного процесса, применяемого при кондиционировании упорных руд [18].

18.2. Выщелачивание органическими соединениями

Малонитрил $\text{CH}_2(\text{CN})_2$ может растворять золото из руд различных типов при $\text{pH} = 9,5-12,0$. Этот реагент растворим в воде; в щелочном растворе ионизируется, образуя карбанион:



Роль окислителя при выщелачивании золота выполняет кислород, в результате образуется комплексный анион $[\text{Au}\{\text{CH}(\text{CN})_2\}_2]^-$. Вместе с тем показано, что карбанион является короткоживущим и быстро образует димер малонитрила, который гидролизует, выделяя цианидные ионы.

При выщелачивании кварцевой руды крупностью $-0,15$ мм, содержащей 12,4 г/т Au, 0,05%-ным раствором малонитрила извлечение золота через 24 ч составляет 95 % при $\text{pH} = 8-12$ (5–10 % – при $\text{pH} = 6-7$). Из углеродистой руды с содержанием 7,4 г/т Au при аналогичных условиях в щелочной среде извлекается до 58,5 % золота (при стандартном цианировании – 35,0 %).

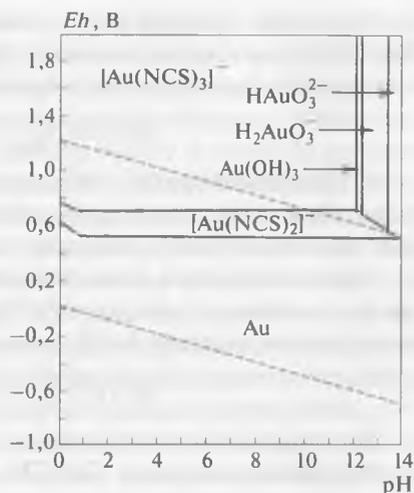


Рис. 18.2. Eh – pH-диаграмма для системы Au – NCS – H₂O при 25 °С, $\alpha_{\text{Au}} = 10^{-1}$, $\alpha_{\text{SCN}} = 10^{-5}$

Показана возможность использования бромомалононитрила $\text{BrCH}(\text{CN})_2$ для выщелачивания рудного золота. Это соединение в растворе ионизируется с образованием бромокарбаниона:



α -Гидроксинитрилы, например лактонитрил CH_3CHOHCN , в щелочном растворе слабо гидролизуются и выделяют цианидные ионы, растворяющие золото (0) в присутствии кислорода воздуха.

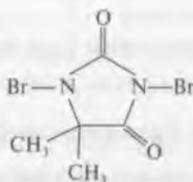
Трицианометанид калия (цианоформ) $\text{KC}(\text{CN})_3$ в щелочном водном растворе образует анионы $\text{C}(\text{CN})_3^-$, способные в присутствии окислителя стабилизировать Au (I) в виде прочного комплекса $[\text{Au}\{\text{C}(\text{CN})_3\}_2]^-$:



Золото в растворе существует в виде комплекса $[\text{Au}\{\text{C}(\text{CN})_3\}_2]^-$.

Цианамид кальция CaNCN растворяет золото в аэрируемом щелочном растворе с образованием $[\text{Au}(\text{NCN})_2]^{3-}$.

Geobrom 5500 — реагент, пригодный для выщелачивания золота из руд, представленный соединением вида [19]:



Это вещество — дибромдиметилгидантоин $\text{Br}_2(\text{DMH})$, используемое в смеси с NaBr , способно диссоциировать в водном растворе с последующим образованием бромидного комплекса золота:



При проведении экспериментов с Geobrom 5500 показано [20], что извлечение золота из огарка пиритного концентрата (310 г/т Au) составляло 95–98 % (90 % извлекалось за 2 ч).

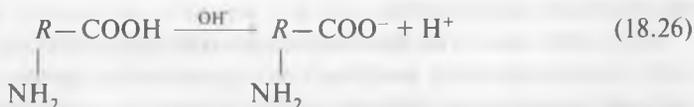
Диметилсульфоксид испытан в лабораторном масштабе, однако данные о химизме и оптимальных параметрах процесса отсутствуют или недостаточны для оценки.

Гуминовые соединения и аминокислоты. При проведении исследований по выщелачиванию золота из руд и синтетических минеральных смесей с помощью «природных» растворителей показано, что извлечение не зависит от температуры и в малой степени зависит от концентрации реагентов [21]. Степень растворения золота заметно возрастает при увеличении продолжительности выщелачивания с 6 до 48 ч, однако в дальнейшем процесс практически прекращается из-за окисления самого растворителя. С помощью аммониевых солей гуминовых кислот удается перевести в раствор до 55–60 % золота из руды с исходным содержанием 12,9 г/т. Недоизвлечение золота из руд гуминовыми соединениями объяснено низкой кинетической активностью реагента: в первую очередь в раствор переходит тонкодисперсное золото, в то время как крупное (>0,1 мм) и золото в сростках не успевают раствориться.

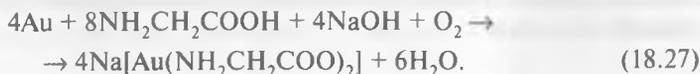
В целом применение гуминовых соединений в качестве реагента для растворения рудного золота заманчиво, так как эти соединения нетоксичны и дешевы, технология их получения проста, а сырье доступно. Известно, что гуматы входят в состав почв в количестве до 10 %, в породах их содержание доходит до 55 %, в землистых бурых углях — до 70 %, а в отдельных случаях — до 85–90 %. Гуминовые соединения могут быть выделены из твердого топлива путем обработки его слабыми водными растворами щелочей при обычных условиях.

Показано, что раствором, содержащим 5 г/дм³ гуминовых кислот, 10–15 г/дм³ щелочи и 2–3 г/дм³ KMnO₄, из кварцево-карбонатной руды (1–2,5 Au г/т) в агитационном варианте за 96 ч извлекается 69 % золота, а в перколяционном — 44 % (за 45 сут). Расход реагентов составил, кг/т: 2 гуминовые кислоты; 0,7 KMnO₄; 8 NaOH.

Природные аминокислоты в щелочной среде диссоциируют с образованием анионной группы:



Золото (0) может быть окислено до Au (I), которое может стабилизироваться благодаря связыванию с донорными центрами аминокислот. Растворение золота происходит в щелочной среде, в кислой области оно выделяется в виде коллоидного. Ниже приведена реакция, характеризующая растворение золота в глицине (аминоуксусной кислоте):



В ходе испытаний, проведенных с кварцево-глинистой рудой (2,4 г Au/т), показано, что при использовании аминокислоты переход золота в агитируемый раствор через 30 ч составил 87 %. В условиях перколяционного выщелачивания за 16 сут достигнуто извлечение 73 %.

18.3. Биовыщелачивание

Применение микроорганизмов для переработки золотосодержащих руд составляет новую область технологии — бактериальную гидрометаллургию. Сущность метода заключается во взаимодействии клеточных метаболитов с металлическим золотом и переводе его в растворимое состояние. Биохимические процессы растворения металлов основаны на формировании комплексных соединений с лигандами, продуцируемыми клеточными организмами и выделяемыми ими в окружающую среду. К функциональным группам, способным реагировать с металлами, относят первичные, вторичные аминогруппы, кетогруппу, тиокетогруппу, депротонированные гидроксильные и карбоксильные группы. Образовывать комплексные соединения способны как высокомолекулярные органические соединения (белки, пептиды, нуклеиновые кислоты), так и низкомолекулярные типа производных фенолов, жирных кислот, а также аминокислоты [22].

Впервые возможность использования гетеротрофных микроорганизмов для выщелачивания самородного золота из руд была показана Паре в начале 1960-х гг. Было определено, что из руды при pH = 8 за 283 сут гетеротрофные микроорганизмы переводят в раствор до 82 % золота [23].

Культивирование микроорганизмов в оптимальных условиях позволяет получать растворы с концентрацией до 14 г/дм³ аминокислот, наиболее активными из которых являются аспарагиновая и гистидин. Растворимость золота в таких растворах значительно повышается в присутствии окислителей.

Изучение основных факторов, регулирующих процесс бактериального выщелачивания золота из руд различных типов, показало, что этот метод является наиболее эффективным для извлечения золота из руд и песков с минералами пустой породы, представленными кварцем и полевыми шпатами.

Выщелачивание проводят растворами, содержащими аминокислоты и белки, при pH = 9–10 в присутствии пероксида натрия. В этих условиях за 120–240 ч извлечение золота достигает 70–82 %. Оптимальная концентрация аминокислот в выщелачивающем растворе составляет 3–5 г/дм³.

Эффективное растворение золота осуществляется и продуктами метаболизма бактерий — микроскопическими плесневыми грибами *Aspergillus niger* 119, белковыми экстрактами и гидролизатами, в которых содержатся в основном следующие аминокислоты: фенилаланин, аспарагин, глицин, гистидин, серин и метионин. Гидролиз белков осуществляют щелочными растворами (200 г/дм³ NaOH). Применение белковых гидролизатов для выщелачивания золота крупностью <0,1 мм из кварц-карбонатных руд при трехстадийном выщелачивании в перколяторах при Т:Ж = 1:2 в присутствии окислителя — перманганата калия (4 г/дм³) в течение 50 ч позволяет извлечь 72 % золота. Белковые гидролизаты могут применяться при кучном выщелачивании золота из бедного сырья с тонковкрапленным золотом [11, 12].

Изучен ряд природных цианогенных микроорганизмов, потенциально пригодных для растворения золота в промышленных условиях. Цианид генерируют несколько грибковых организмов, штаммы бактерий *Chromobacterium violaceum* и некоторые представители бактерий рода *Pseudomonas* [24, 25]. В частности, некоторые штаммы *Chromobacterium violaceum* растворяют золото до концентрации культурной среды 215 мг/дм³ [26].

Мутирующий бактериальный штамм *Bacillus* способен «работать» при pH = 8,5–9,0, выделяя пероксиды и аминокислоты, способные растворять золото [27].

Библиографический список

1. McNulty T. // Min. Environ. Manag. 2001. May. P. 35–37.
2. Sparrow G., Woodcock J. // Miner. Proc. Extr. Metall. Rev. 1995. Vol. 14. P. 193–247.
3. Trans. Inst. Min. Metall. 1905. Vol. 14. P. 289–334.
4. Costello M., Ritchie I., Lunt D. // Miner. Eng. 1992. Vol. 5. P. 1421–1429.
5. Vukcevic S. // Miner. Eng. 1996. Vol. 9. P. 1033–1047.
6. Vukcevic S. // Miner. Eng. 1997. Vol. 10. P. 309–326.
7. Seward T. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1973. Vol. 37. P. 379–399.
8. Stefansson A., Seward T. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2004. Vol. 68. P. 4121–4143.
9. Baranova N., Ryzhenko B. // Geochem. Int. 1981. Vol. 18. P. 46–51.
10. Aulmore M. Advances in gold ore processing / ed. M. Adams. — Amsterdam : Elsevier, 2005. P. 501–533.
11. Aulmore M., Muir D. // Miner. Eng. 2001. Vol. 14, N 2. P. 135–174.
12. Aulmore M., Muir D. // Miner. Metall. Process. 2001. Vol. 18, N 4. P. 221–227.
13. Wassink B., Dreisinger D., Westsells P., Fisher N. // Proc. Int. Symp. «Treatment of gold ores» / ed. G. Deschenes, D. Hodouin, L. Lorenzen. — Montreal : CIM, 2005. P. 225–241.

14. *Ketsall G., Welham N., Diaz M.* // J. Electroanal. Chem. 1993. Vol. 361. P. 13–24.
15. *Moyes J., Houllis F., Huens J.* // Proc. Int. Symp. «Treatment of gold ores» / ed. G. Deschenes, D. Hodouin, L. Lorenzen. – Montreal : CIM, 2005. P. 177–192.
16. *Marsden J., House I.* The chemistry of gold extraction. – New York : Ellis Horwood, 1993. – 597 p.
17. *Zavala A.* // Metall. Mater. Solid. 2007. N 9. P. 3–9.
18. *Liu J., Nicol M.* // Can. Metall. Quart. 2002. Vol. 41, N 4. P. 409–419.
19. *Pat. 4637865 US.* Process for metal recovery and compositions useful therein / Sargent R., Thanstrom K. ; Publ. 20.01.1987.
20. *Sargent R., Dadgar A., Shin C., Reid K.* Precious and rare metal technologies / ed. A. Torma, I. Gundiler. – New York : Elsevier, 1989. P. 149–156.
21. *Мунеев Г. Г., Панченко А. Ф.* Растворители золота и серебра в гидрометаллургии. – М. : Metallurgia, 1994. – 240 с.
22. *Мунеев Г. Г.* Биометаллургия золота. – М. : Metallurgia, 1989. – 159 с.
23. *Pares Y., Cuper I.* // Ann. Inst. Pasteur. 1964. N 4. P. 107.
24. *Olson G.* // FEMS Microbiol. Lett. 1994. Vol. 119. P. 1–6.
25. *Knowles C.* // Bacteriol. Rev. 1976. Vol. 40. P. 652–680.
26. *Smith A., Hunt R.* // J. Chem. Technol. Biotechnol. 1985. Vol. 35B. P. 110–116.
27. *Groudev S., Groudeva V., Spasova I.* Biohydrometallurgical technologies / ed. A. Torma, J. Wey, V. Lakshman. – Warrendale : MMMS, 1993. Vol. 1. P. 417–425.

ЧАСТЬ V. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ВЫДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА ИЗ ЦИАНИДНЫХ РАСТВОРОВ

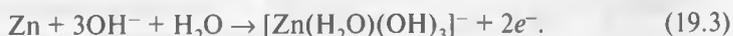
Глава 19. Цементация золота цинком

Основной реакцией, отражающей сущность процесса растворения цинка в водном растворе, является [1]



Даже при относительно высоких концентрациях ионов $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ значение потенциала E недостаточно для восстановления воды, однако в цианидных растворах цинк образует комплексные соединения с цианид- и гидроксид-ионами, что определяет восстановление воды до водорода во всем диапазоне значений pH. Теоретически потенциал цинка ($-0,76$ В) достаточен для выделения водорода из воды ($0,46$ В при $\text{pH} = 7$), однако в реальных условиях выделение водорода осложнено тем, что поверхность частиц металлического цинка пассивируется нерастворимым оксидом или гидроксидом цинка.

В цианидных растворах растворение цинка сопровождается реакциями:



Эти полуреакции могут быть объединены с реакцией разложения воды, сопровождающейся выделением водорода:



При низкой концентрации ионов цианида образуется малорастворимый осадок гидроксида, блокирующий поверхность контакта и увеличивающий расход цинка:



На рис. 19.1 приведены поляризационные кривые, полученные при использовании цинкового дискового вращающегося электрода при концентрации NaCN в растворе 10^{-3} моль/дм³ и $\text{pH} = 10,5$ [2]. Предельные

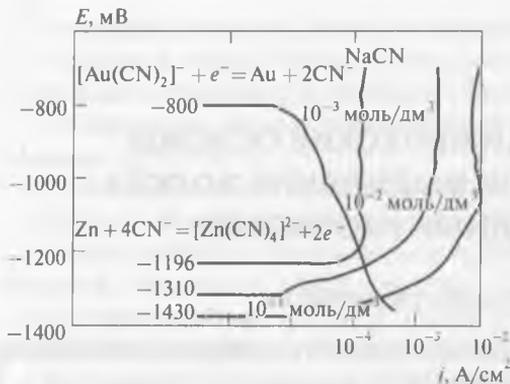


Рис. 19.1. Анодные поляризационные кривые, полученные с помощью вращающегося цинкового дискового электрода в цианидном растворе. $[Zn(CN)_4]^{2-} = 10^{-3}$ моль/дм³, pH = 10,5, электрод сравнения – каломелевый

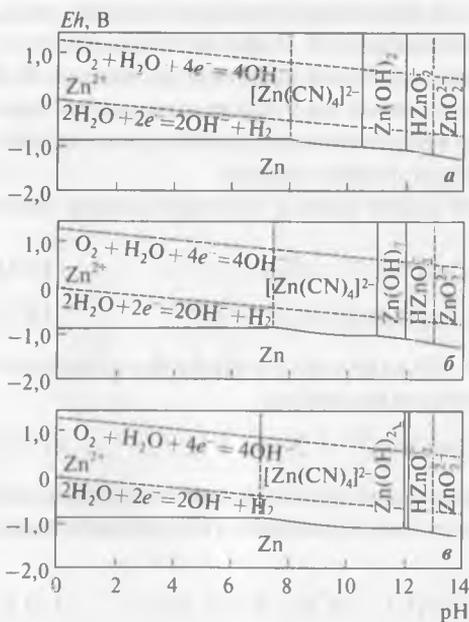


Рис. 19.2. Eh – pH-диаграммы для системы Zn – CN – H₂O [1] при $[Zn(II)] = 1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $[NaCN]$, г/дм³: а – 0,1; б – 0,3; в – 0,5

значения тока были изменены для различных концентраций цианида натрия. Ясно видно, что при низкой концентрации (10^{-3} моль/дм³) пассивация поверхности электрода за счет образования $Zn(OH)_2$ происходит при низкой плотности тока, увеличение концентрации цианида натрия до 10^{-2} и 10^{-3} моль/дм³ значительно смещает значение предельной плотности тока. Это объясняет уменьшение устойчивости $Zn(OH)_2$ при высоких концентрациях цианида.

Приведенные реакции характеризуют электрохимическую сущность процесса в системе Zn – CN⁻ – H₂O и были использованы для расчета диаграммы Eh – pH (рис. 19.2). При построении диаграммы принято, что вследствие низкого содержания в растворе ионов цинка и цианида активности ионов могут быть приравнены к концентрациям. На диаграммах видно, что окисление цинка и восстановление кислорода происходят во всем диапазоне pH, а зона существования $Zn(OH)_2$ уменьшается при увеличении концентрации цианид-иона и увеличивается при росте концен-

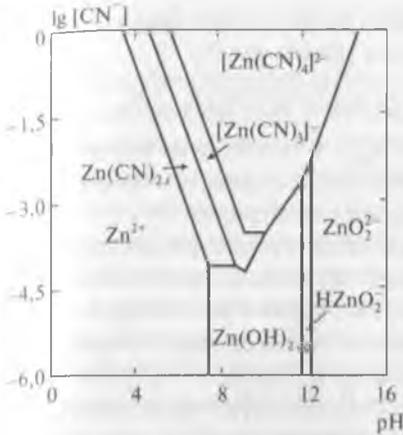


Рис. 19.3. Диаграмма $\lg[\text{CN}^-]$ – pH для системы $\text{Zn} - \text{CN} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C , $[\text{Zn}] = 10^{-4}$ моль/дм³, $E = 0,5$ В

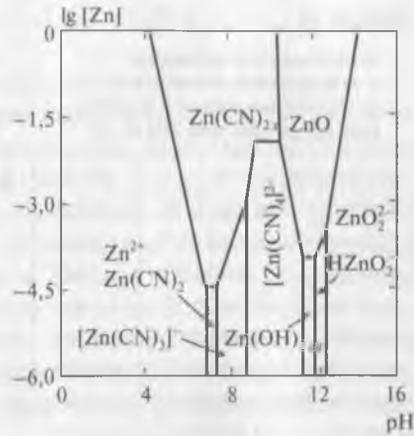


Рис. 19.4. Диаграмма $\lg[\text{Zn}]$ – pH для системы $\text{Zn} - \text{CN} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C , $E = 0,5$ В, $[\text{CN}^-] = 10^{-3}$ моль/дм³

грации Zn^{2+} (рис. 19.2, 19.3) [3]. Совместное влияние этих параметров на растворимость Zn (II) показано на рис. 19.4 [4], а зоны устойчивости иона $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ – на рис. 19.5.

В основе термодинамики процесса цементации находится анализ соотношения между стандартными потенциалами металлов – цементируемого и цементирующего. Следует учитывать, что потенциал данного металла зависит от его химического состояния в растворе (в виде аква-иона $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n]^{m+}$ или комплексного иона, например $[\text{M}(\text{CN})_n]^{(m-n)-}$, активности иона и температуры [5]. Поэтому неверно характеризовать цементацию как процесс вытеснения из раствора металла металлом, расположенным левее в ряду напряжений [5]. В частности, при образовании комплексного иона потенциал значительно смещается в сторону отрицательных значений. Для данного металла связь между стандартными потенциалами аквакомплекса E^0 и ком-

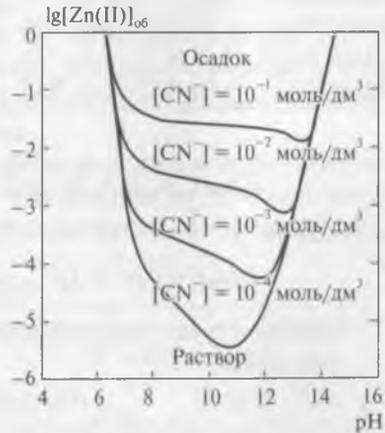


Рис. 19.5. Зоны устойчивости иона $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ в цианидных растворах при 25°C

Таблица 19.1

Константы нестойкости и стандартные потенциалы комплексных ионов в цианидных растворах при 298 К [5]

Комплекс	$K_{\text{нест}}$	E^0 , В
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$4,00 \cdot 10^{-36}$	-1,4600
$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	$3,60 \cdot 10^{-20}$	-1,3380
$[\text{Zn}(\text{CN})_3]^-$	$1,15 \cdot 10^{-17}$	-1,2640
$[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$	$3,00 \cdot 10^{-29}$	-1,1691
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$8,00 \cdot 10^{-31}$	-1,1262
$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$	$7,20 \cdot 10^{-26}$	-0,9692
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,60 \cdot 10^{-19}$	-0,9595
$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$	$3,00 \cdot 10^{-24}$	-0,8734
$[\text{Cd}(\text{CN})_3]^-$	$6,00 \cdot 10^{-16}$	-0,8537
$[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$	$4,00 \cdot 10^{-58}$	-0,7110
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	$3,50 \cdot 10^{-41}$	-0,5430
$[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$	$\sim 10^{-60}$	-0,5330
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$1,70 \cdot 10^{-21}$	-0,4294
$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$	$3,40 \cdot 10^{-42}$	-0,3732
$[\text{Hg}(\text{CN})_3]^-$	$1,40 \cdot 10^{-39}$	-0,2958

плекса с другим лигандом E' определяет уравнение [5]

$$E' = E^0 + 0,059 \lg K_{\text{нест}}/n, \quad (19.6)$$

где $K_{\text{нест}}$ — константа нестойкости комплексного иона; n — число передаваемых электронов.

Данные о стандартных потенциалах комплексных ионов в цианидных растворах при 298 К, а также значения их констант нестойкости приведены в табл. 19.1 [5]. Эти данные соответствуют активности ионов, равной единице; для других активностей a потенциал рассчитывают по уравнению

$$E' = E^0 + 0,059 \lg a/n. \quad (19.7)$$

Электрохимический характер процесса цементации золота цинком характеризуется двумя полуреакциями — катодной:



и анодной:



Кроме того, протекают процессы:

— на аноде:



— на катоде:



Для суммарной реакции $2[\text{Au}(\text{CN})_2]^- + \text{Zn} \rightarrow 2\text{Au} + [\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ значение потенциала $E_{\text{ан}}$ составляет:

$$E_{\text{яч}} = E_{\text{кат}} - E_{\text{ан}} = -0,67 - (-1,26) = 0,59 \text{ В}, \quad (19.15)$$

что определяет значение $\Delta G^0 = -114 \text{ кДж/моль}$.

Процесс цементации золота цинком может быть представлен в виде действия гальванического микроэлемента (рис. 19.6). При погружении металлического цинка в цианидный раствор между металлом и раствором происходит обмен ионами, в результате на анодных участках поверхности цинка происходит его ионизация, а на катодных – восстановление золота, кислорода и воды. Так как элемент короткозамкнут, электроны перемещаются по металлу от анодных участков к катодным. Первым на катоде выделяется кислород, так как потенциал его разряда (+0,4 В) значительно положительнее потенциала восстановления золота (-0,54 В). Поэтому цианидные растворы перед осаждением золота обескислороживают.

На диаграмме $Eh - pH$ для системы $Zn - Pb - CN^- - H_2O$ (рис. 19.7) видно, что при данных концентрациях реагентов в щелочных цианидных растворах ион $[Pb(H_2O)_6]^{2+}$ восстанавливается до металлического состояния – это определяет образование рыхлого осадка на поверхности цинка, т. е. увеличение площади катодной поверхности. Кроме того, свинец имеет одно из самых высоких значений перенапряжения водорода, поэтому его наличие снижает расход цинка на побочную реакцию восстановления воды до водорода.

Для оценки формальных характеристик реакций цементации часто используют диаграммы Эванса, изображающие суперпозиции поляризационных кривых для анодной и катодной полуреакций. На

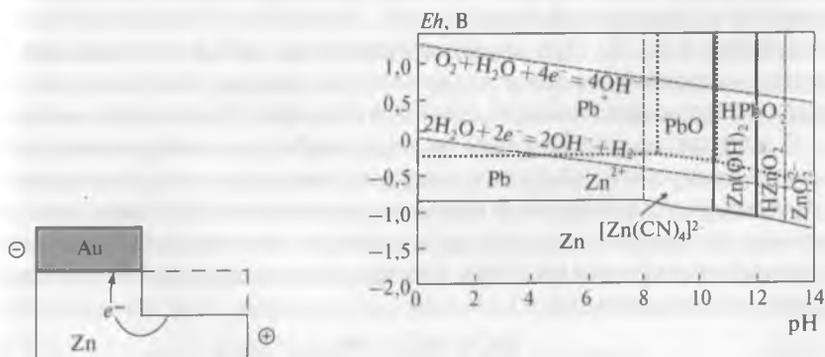


Рис. 19.7. $Eh - pH$ -диаграмма для системы $Zn - Pb - CN - H_2O$ [1].

$$[Zn(II)] = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3, [Pb(NO_3)_2] = 10 \text{ мг/дм}^3, [NaCN] = 0,1 \text{ г/дм}^3$$

Рис. 19.6. Схема действия микрогальванического элемента при цементации золота цинком

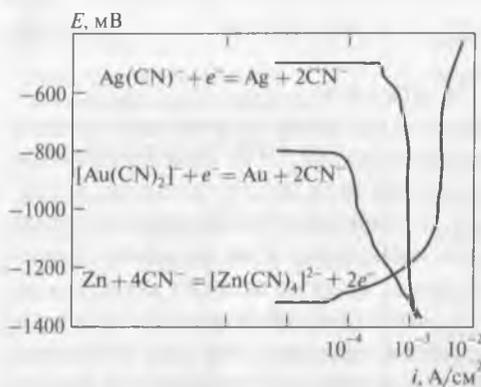


Рис. 19.8. Поляризационные кривые, полученные с помощью вращающихся золотых и серебряных дисковых электродов в цианидном растворе.

$[Au] = [Ag] = 0,1 \text{ г/дм}^3$, $[CN^-] = 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$,
электрод сравнения – каломелевый

рис. 19.8 приведена подобная диаграмма, полученная с использованием вращающегося дискового электрода (выполненного из золота или серебра), на которой показаны поляризационные кривые: катодные для благородных металлов и анодная для цинка [2]. Для золота и серебра анодное перенапряжение значительно меньше, чем катодное. Это показывает, что в целом процесс контролируется катодной полуреакцией. Так как катодное перенапряжение для серебра значительно выше, чем для золота,

то и цементация серебра цинком протекает легче.

Диаграммы $Eh - pH$ для системы $Au - Zn - CN^- - H_2O$, построенные с учетом различных концентраций цинка в растворе, приведены на рис. 19.9 [4].

Несмотря на кажущуюся простоту процесса цементации изучение его кинетических особенностей представляет определенные трудности из-за наличия побочных процессов: освинцевания поверхности цинка, восстановления остаточного кислорода, возникновения концентрационной и химической поляризации, изменения гидродинамической обстановки и др. [5]. Эти причины осложняют выбор оптимальной методики исследования (электрохимические замеры, например, не учитывают образование пленок), обработку и анализ полученных данных.

В литературе опубликован ряд уравнений, характеризующих кинетику процесса цементации, часть из них учитывает некоторые из отмеченных осложнений. В наиболее простом случае, когда роль побочных процессов минимальна, а в качестве метода исследования использован вращающийся диск, процесс цементации соответствует реакции первого порядка:

$$\lg C = \lg C_0 - p\tau, \quad (19.16)$$

где $p = kSn^{0.5}/2,3W$; C – концентрация в объеме за время τ ; C_0 – начальная концентрация в объеме; k – константа скорости; S – площадь кон-

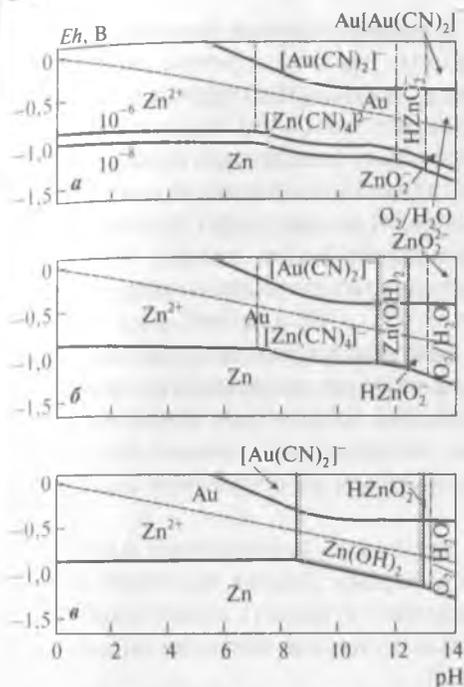


Рис. 19.9. Eh – pH -диаграмма для системы $Au - Zn - CN^- - H_2O$ при $25^\circ C$ и $p(H_2) = 1$ атм [4].
 $[CN^-]_{об} = 10^{-3}$ моль/дм³, $[Au(CN)_2]^- = 10^{-4}$ моль/дм³, $[Zn^{2+}]$, моль/дм³:
 $a - 10^{-6}$ и 10^{-8} ; $б - 10^{-4}$; $а - 10^{-3}$

в виде комплексных соединений, на поверхности раздела образуются плотные и плохо проницаемые пленки, в результате резко снижается скорость процесса. Избежать этих осложнений при изучении процесса цементации золота и серебра из цианидных растворов в «чистом виде» позволяет амальгамирование поверхности цинка [7]. В результате использования этой методики определено, что скорость процесса определяется диффузионным режимом, соответствуя реакции первого порядка (по концентрации комплекса золота или серебра). Полученные значения константы скорости реакции и энергии активации составили:

$$\lg k = -3,82 - 680/T, \quad \Delta E_a = 13,02 \text{ кДж/моль.} \quad (19.17)$$

Рис. 19.11 иллюстрирует зависимость констант скорости реакций цементации благородных металлов цинком от концентрации цианида [5].

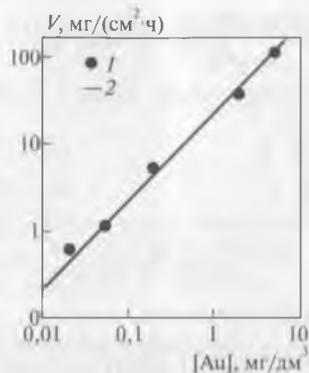


Рис. 19.10. Влияние концентрации золота на скорость цементации:
 1 – экспериментальные данные; 2 – расчет

такта; n – частота вращения диска; W – объем.

Подтверждением служат данные, приведенные на рис. 19.10, где видна хорошая сходимость результатов, полученных экспериментально и расчетным (по уравнению Левича) способом [6].

При цементации металлов, присутствующих в растворе

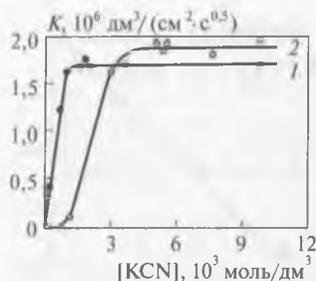


Рис. 19.11. Зависимость констант скорости реакции цементации серебра (1) и золота (2) от концентрации свободного цианида калия

Показано, что при высоких концентрациях цианида процесс восстановления золота лимитируется скоростью диффузии иона $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ к катодным участкам на поверхности цинка. Однако при низкой концентрации цианида, характерной для заводской практики, восстановление золота цинком зависит от очередности адсорбции конкурирующих ионов: CN^- , OH^- или $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ [8].

При высоких концентрациях золота в растворе на поверхности цинкового электрода цианид-ион замещается ионом дицианаурата, однако при повышенной щелочности начинает проявляться конкурентная адсорбция гидроксил-ионов.

Когда восстановление золота полностью определяется адсорбционными процессами, построение диаграмм Эванса на основе хроноамперометрических кривых не отражает сущность цементационного процесса, поэтому в данном случае полученные значения смешанных потенциалов использовать нельзя [8].

Определено, что оптимальная скорость цементации золота цинком проявляется при низком значении pH (~10) и большом значении отношения $\text{CN}:\text{Au}$.

Более подробно влияние различных параметров (концентраций реагентов, крупности частиц цинка, температуры и др.) на показатели процесса цементации золота рассмотрено в работах [9–14].

Библиографический список

1. Chi G., Fuerstenau M., Marsden J. // Int. J. Miner. Process. 1997. Vol. 49. P. 171–184.
2. Miller J., Wan R., Parga J. // Proc. Int. Symp. «Precious and rare metals». Albuquerque, USA, Apr. 6–8. 1988. — Amsterdam: Elsevier, 1989. P. 281–290.
3. Osseo-Asare K., Xue T., Ciminelli V. Precious metals: mining, extraction and processing / ed. V. Kudryk, D. Currigan, W. Liang. — Warrendale: TMS, 1984. P. 173–196.
4. Finkelstein N. Gold metallurgy on the Witwatersrand / ed. R. Adamson. — Cape Town, 1972. P. 284–351.
5. Каковский И. А., Набойченко С. С. Термодинамика и кинетика гидрометаллургических процессов. — Алма-Ата: Наука, 1986. — 271 с.
6. Nicol M., Schalch E., Balestra P., Hedegus H. // SAIMM J. 1979. Vol. 79. P. 191–198.

7. Каковский И. А., Щербаков О. К. // Изв. АН СССР. Металлы. 1967. № 1. С. 76–86.
8. Vilchis-Carbajal S., Gonzales I., Lapidus G. // J. Appl. Electrochem. 2000. Vol. 30. P. 217–229.
9. Leblanc R. // Can. Mineral. 1942. April. P. 213–219.
10. Leblanc R. // Can. Mineral. 1942. May. P. 297–306.
11. Leblanc R. // Can. Mineral. 1942. June. P. 371–379.
12. Miller J., Wan R., Parga J. // Hydrometallurgy. 1990. Vol. 24. P. 373–392.
13. Marsden J., House C. Chemistry of gold extraction. – New York : Ellis Horwood, 1993. – 597 p.
14. Петухов О. Ф., Санакулов К., Хасанов А. С., Мустакимов О. М. Окислительно-восстановительные процессы в металлургии. – Ташкент : Истиклол нури, 2013. С. 320–334.

Глава 20. Природа адсорбционных процессов. Общие положения

Поверхностная адсорбция, независимо от энергии взаимодействия, происходит с отрицательным изменением (уменьшением) свободной энергии системы ΔG и с уменьшением энтропии ΔS , что, в соответствии с известным уравнением $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$, будет уменьшать и свободную энтальпию ΔH . В связи с этим адсорбция всегда происходит с выделением тепла. Значение энергии адсорбции определяют электростатические и неэлектростатические взаимодействия, характеризующиеся изменением свободной энергии $\Delta G_{эс}$ и $\Delta G_{нэс}$ соответственно:

$$\Delta G_{адс} = \Delta G_{эс} + \Delta G_{нэс}. \quad (20.1)$$

Хотя на атомном уровне все ионные и молекулярные взаимодействия могут считаться электростатическими, при описании процессов адсорбции этот термин применяют только к кулоновским силам, а другие виды взаимодействий относят к неэлектростатическим вне зависимости от их происхождения.

Электростатическое взаимодействие происходит, когда адсорбируемое вещество является электролитом в водном растворе. Этот вид взаимодействия основан на силах притяжения или отталкивания, зависящих от плотности заряда (как на поверхности сорбента, так и адсорбируемых молекулы или иона) и ионной силы раствора. Вещество в ионной и молекулярной формах будет притягиваться к твердой поверхности за счет воздействия адсорбционных потенциалов гетерогенных центров. Кроме того, ионизированное вещество, когда оно является противоионом, будет испытывать со стороны поверхности дополнительное притяжение или отталкивание.

Неэлектростатические взаимодействия реализуются в силах притяжения; они включают силы Ван-дер-Ваальса, гидрофобные взаимодействия и водородные связи. Водородные связи участвуют в притяжении полярных молекул, подобных воде, к поверхностям, делая таким образом их гидрофильными. Поэтому адсорбция из водных растворов может быть представлена как баланс между силами, обусловленными водо-

родными связями, и более слабыми силами Ван-дер-Ваальса. В зависимости от сил, обуславливающих адсорбцию на твердых поверхностях, ее подразделяют на физическую и химическую. Физическая адсорбция, встречающаяся наиболее часто, включает слабые силы Ван-дер-Ваальса и водородные связи; процесс обычно имеет обратимый характер. Химическая адсорбция определяется образованием ионных или ковалентных связей. Такая адсорбция обычно необратима.

Хемосорбция отличается большей энергией активации; при этом возникают связи, изменяющие химическую природу адсорбированного вещества. Как правило, при хемосорбции возникают более прочные связи, хотя известна так называемая легко обратимая хемосорбция. Следует учитывать и другие различия между физической и химической адсорбцией [1–3]:

- хемосорбция характеризуется высокими значениями энергии активации — для того, чтобы процесс протекал с достаточной скоростью, необходимо достижение определенной температуры. Физическая адсорбция, наоборот, эффективнее при низких температурах;

- хемосорбция проявляет специфичность, особенно по отношению к соединениям, реагирующим с твердой поверхностью. Физическая адсорбция относительно неспецифична;

- при физической адсорбции наблюдается тепловой эффект, примерно равный теплоте конденсации (т. е. нескольким килоджоулям на моль), в то время как теплота реакции при хемосорбции составляет обычно 10–60 кДж/моль;

- при физической адсорбции на поверхности адсорбента может образоваться несколько адсорбционных слоев, в то время как хемосорбция протекает с образованием только монослоя, т. е. в последнем случае удельный массообмен менее значителен.

Адсорбция растворенного вещества на твердой поверхности, содержащей поверхностные активные центры, характеризуется адсорбционным потенциалом. Этот потенциал представляет собой разницу между энергиями вещества в адсорбированном и растворенном (при бесконечном разбавлении) состоянии. В идеальном случае, когда поверхность гомогенна, адсорбционный потенциал данного растворенного вещества одинаков для всех поверхностных центров. Однако такое состояние не характерно для пористых адсорбентов, поверхность которых гетерогенна. Кроме того, поверхностные группы адсорбентов способны ионизироваться в зависимости от значения рН и ионной силы раствора. Изменение этих параметров будет оказывать влияние и на ионное состояние растворенного вещества, изменяя плотность поверхностного заряда.

Описание адсорбционных процессов в общем виде сформулировано Поляни как теория адсорбционного потенциала [4], уравнение Дубинина – Радужкевича придало этой теории практическое содержание [5, 6].

Основная предпосылка потенциальной теории состоит в том, что на поверхности твердого тела действуют силы притяжения, в частности дисперсионные, которые создают силовое (потенциальное) поле. Эти силы действуют на коротких расстояниях, при этом их действие ослабляется обратно пропорционально расстоянию.

Зона влияния сил притяжения характеризуется адсорбционным потенциалом, который равен работе, выполняемой силами адсорбции при переносе частицы из окружающего пространства на поверхность или близко к ней. Этот термодинамический потенциал является наибольшим на поверхности твердого тела и с увеличением расстояния от поверхности быстро уменьшается. Адсорбция возможна только

при непосредственной близости к поверхности. Для однородной поверхности все точки, равноудаленные от поверхности твердого тела, имеют одинаковый потенциал и расположены в одной эквипотенциальной плоскости. Каждая такая плоскость ограничивает определенный объем и характеризуется собственным потенциалом E_x ($x = 1, 2, 3, \dots$). Максимальный объем ограничен плоскостью с потенциалом E_n , равным нулю, только в этом объеме возможна адсорбция (рис. 20.1).

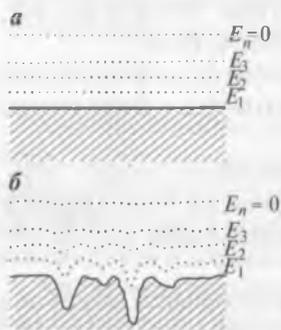


Рис. 20.1. «Эквипотенциальная» поверхность Поляни: *a* – однородная; *б* – неоднородная

Поляни определил адсорбционный потенциал E как работу изотермического сжатия, которую необходимо выполнить, чтобы довести пар с равновесным давлением p_1 до давления пара p_2 сжатого вещества на данной эквипотенциальной поверхности:

$$E = RT \ln(p_2/p_1), \quad (20.2)$$

где R – газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Ниже приведено уравнение Дубинина – Радужкевича в логарифмической форме:

$$\lg a = \lg(W_0/V_m) - 0,434B(T^2/\beta^2)[\lg(p_s/p)]^2, \quad (20.3)$$

где a – количество адсорбированного вещества, ммоль; W_0 – предельный объем адсорбционного пространства (рассчитывается по характе-

ристической кривой); V_m – объем 1 ммоль вещества в адсорбированном состоянии, см³; B – константа, которая рассчитывается подстановкой в уравнение (20.3) известных величин изотермы; p_s – давление насыщенных паров вещества при T ; p – парциальное давление вещества в газовой фазе при T ; β – коэффициент аффинности¹. Уравнение содержит два члена, из которых $\lg(W_0/V_M)$ выражает состояние максимальной адсорбции, а вычитаемый член включает параметры, обуславливающие снижение адсорбции.

На практике широкое применение находят расчетные методы, основанные на потенциальной теории адсорбции. Это обусловлено тем, что с помощью уравнения Дубинина – Радушкевича по стандартной изотерме при известном коэффициенте аффинности можно рассчитать изотерму адсорбции и распределение размеров пор для любого пара или газа.

Имеется несколько вариантов математического описания экспериментальных изотерм адсорбции.

Простейшее описание, из-за формального подобия закону Генри для растворимости газа в жидкостях названное изотермой адсорбции Генри, имеет вид:

$$V = kp, \quad (20.4)$$

где V – объем адсорбированного газа; k – константа; p – равновесное давление.

Эта формула справедлива только при низком давлении, когда поведение газов близко к идеальному.

Уравнение Фрейндлиха, предложенное для описания адсорбционного процесса:

$$V = kp^{1/n}, \quad (20.5)$$

наряду с константой k , зависящей в основном от температуры и поверхности адсорбента, использует также константу n , являющуюся функцией температуры и всегда превышающую единицу. Практическое применение это уравнение находит преимущественно для описания адсорбции из разбавленных водных растворов. В этом случае в уравнении Генри объем адсорбированного газа заменяется на количество адсорбированного вещества X , отнесенное к навеске адсорбента M . Вместо парциального давления p используется равновесная концентрация C :

¹ $\beta = V_2/V_1$, где V_2 и V_1 – мольные объемы исследуемого и стандартного веществ в жидком состоянии, м³/кмоль.

$$X/M = kC^{1/n}, \quad (20.6)$$

или в линейной форме:

$$\lg(X/M) = \lg k + (\lg C)/n. \quad (20.7)$$

Это уравнение в логарифмических координатах дает прямую линию, которая позволяет точно описать экспериментальные результаты. Однако в области высоких концентраций наблюдаются отклонения, не позволяющие использовать форму уравнения в первоначальном виде. Изотерма Фрейндлиха является стандартной при оценке и сравнении свойств гранулированных активных углей.

Ленгмюр вывел уравнение изотермы адсорбции при допущении, что на любом участке поверхности взаимодействие между адсорбируемым веществом и адсорбентом имеет одинаковый характер:

$$V = V_m \cdot kp / (1 + kp), \quad (20.8)$$

где V — объем адсорбированного газа; V_m — объем газа, необходимый для образования мономолекулярного покрытия на поверхности адсорбента; p — парциальное давление; k — константа.

Это уравнение не учитывает взаимодействия молекул адсорбированного вещества друг с другом. При очень низких значениях p произведение kp в знаменателе мало по сравнению с единицей, при этом адсорбция будет пропорциональна kp :

$$V = V_m \cdot kp. \quad (20.9)$$

При высоких парциальных давлениях единицей в уравнении (20.8) можно пренебречь, тогда

$$V = V_m. \quad (20.10)$$

Это равенство является границей применимости уравнения Ленгмюра, которое в основном используется для описания адсорбции газа на микропористых сорбентах, в которых по пространственным причинам возможна только низкая степень покрытия.

Чтобы использовать уравнение Ленгмюра для других типов изотерм и, соответственно, областей более высоких концентраций, Брунауэр, Эмметт и Теллер [7] разработали модель (БЭТ), в которой первый адсорбционный слой подчиняется закономерностям, установленным Ленгмюром. Однако при взаимодействии молекул вещества между собой становится возможной полимолекулярная адсорбция; при этом адсорбированный слой обладает свойствами жидкости. При давлении насыщенных паров возможно также образование бесконечно боль-

ного числа слоев, определяемого лишь объемом адсорбирующих пор. Для практического применения существует следующая форма уравнения БЭТ:

$$(p/p_s)/(V(1-p/p_s)) = 1/V_m C + ((C-1)/V_m C)(p/p_s), \quad (20.11)$$

где C – константа, содержащая энтальпию адсорбции; p_s – давление насыщенного пара.

Это уравнение широко используют как основу расчета удельной поверхности различных адсорбентов, в том числе активных углей.

Следует отметить главные различия между адсорбцией из газовой и водной фаз:

- водный раствор обычно представлен многокомпонентной системой – таким образом, имеются по крайней мере два способных адсорбироваться вещества. Для разбавленного раствора адсорбция одного вещества обуславливает вытеснение другого – адсорбция из растворов, по существу, является обменным процессом;

- изотермы, характеризующие адсорбцию из растворов, часто проявляют неидеальность, являющуюся следствием неидеальности раствора и «бокового» взаимодействия между адсорбированными молекулами (ионами);

- для растворов не характерна многослойная адсорбция (как в случае адсорбции из газовой фазы) из-за более сильных внутренних взаимодействий в конденсированной жидкости.

Извлечение металлов из водных растворов с помощью таких сорбентов, как активные угли и ионообменные смолы, является обычным в гидрометаллургии золота. Построение изотерм в системе сорбент – водный раствор золота позволяет определять достижение равновесия в зависимости от условий протекания сорбционного процесса и состава фаз.

Для математического описания изотерм равновесия предложено много эмпирических соотношений [8]. Среди этих соотношений, обычно характеризующих адсорбцию из многокомпонентных растворов на гомогенных поверхностях, наиболее часто используются уравнения Ленгмюра и Фрейндлиха. Хотя эти уравнения не имеют термодинамической основы, они в ряде случаев хорошо совпадают с экспериментальными данными, полученными в ограниченных условиях.

Недостатки «канонических» эмпирических моделей следующие [8]:

- так как допускается, что энергия адсорбции извлекаемых соединений остается постоянной (т. е. не изменяется в результате насыщения твердой поверхности), эти модели неприменимы к описанию адсорбции из растворов, содержащих диссоциированные соединения;

— большинство уравнений, характеризующих равновесие в многокомпонентных системах, содержат некоторый числовой коэффициент, уравнивающий свойства адсорбируемых соединений и позволяющий получать изотермы, основанные на взаимодействии простых соединений;

— не учитываются изменения теплоты адсорбции, определяемые боковым или межмолекулярным поверхностным взаимодействием адсорбированных соединений. К изменению поверхностной энергии может также привести изменение свойств поверхности адсорбента;

— не учитывается гетерогенность поверхности адсорбента.

Поэтому предложено использовать численные методы статистической термодинамики, позволяющие скорректировать эмпирические модели, в частности, применительно к адсорбции золота (I) из цианидных растворов на активных углях и синтетических ионообменных смолах [8, 9].

Имеется несколько типов адсорбционных изотерм, пять из них используют при изучении свойств углеродных и синтетических сорбентов (рис. 20.2). Изотерма линейного типа (см. рис. 20.2, а) не характерна для адсорбции на этих сорбентах, однако в виде начального участка она присутствует на всех изотермах, описывающих адсорбцию на гомогенных поверхностях. Изотермы Ленгмюра и Фрейндлиха (см. рис. 20.2, б, в) встречаются наиболее часто, причем последняя характерна для гетерогенных поверхностей. Изотерма, характеризующая высокое сродство адсорбента к данному веществу в растворе (см. рис. 20.2, з), имеет крутой подъем на начальном участке. Изотерма сигмоидного типа (см. рис. 20.2, д) характерна для использования гомогенных поверхностей, присущих, в частности, графитизированной газовой саже [10, 11].

Все уравнения, описывающие полимолекулярную адсорбцию из газовой фазы, являются справедливыми и для водной фазы после замены давления на концентрацию и корректировки значений некоторых параметров.

Равновесные эксперименты в статических условиях, определяющие тип адсорбционной изотермы и принципиальный выбор сорбента, дополняют динамическими с использованием колонных аппаратов. Это позволяет оптимизировать такие параметры, как крупность гранул, необходимая длительность

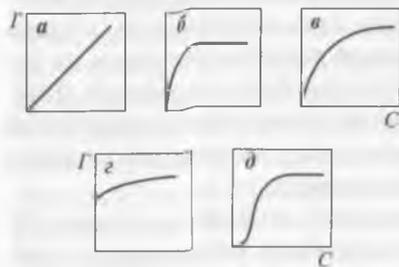


Рис. 20.2. Виды адсорбционных изотерм при извлечении вещества из разбавленных водных растворов

контакта и скорость насыщения сорбента. «Обработку» кривых, полученных при динамических экспериментах, часто проводят с помощью определения зоны массопереноса (MTZ)¹. Этой зоной является часть слоя между полностью насыщенным активным углем и точкой 1 (рис. 20.3), где концентрация извлекаемого вещества соответствует максимально достижимой степени извлечения.

Когда передний конец зоны продвинется до конца слоя (см. рис. 20.3, точка 2), наступает «проскок». Высота зоны определяет эффективность данного слоя активного угля: чем она меньше, тем выше эффективность. При грамотно выбранных условиях эксперимента параметр MTZ не зависит от высоты слоя и обычно слабо реагирует на изменение исходной концентрации вещества в растворе [12].

Адсорбционные эксперименты, в свою очередь, могут быть дополнены методами микрокалориметрии (иммерсионной и в потоке), что в ряде случаев позволяет получать независимую информацию о свойствах поверхности сорбента и механизме адсорбции.

Как схематично изображено на рис. 20.4, адсорбируемое вещество до проникновения в поровое пространство диффундирует через слой вокруг адсорбента (принята шарообразная форма). Толщина этого слоя зависит в основном от гидродинамических условий. После преодоления граничной пленки следует массоперенос в сообщающихся с внешней поверхностью макро- и мезопорах. Диффузия в этих порах мало отличается от свободной молекулярной диффузии в жидкости, заполняющей поры. Так как сечение этих пор во много раз больше диаметра сорбируемых молекул (ионов), столкновения со стенками пор, замедляющие перенос вещества, имеют подчиненное значение.

В процессе внутренней диффузии, обусловленной градиентом концентраций, устанавливается равновесие между концентрацией

Концентрация в растворе

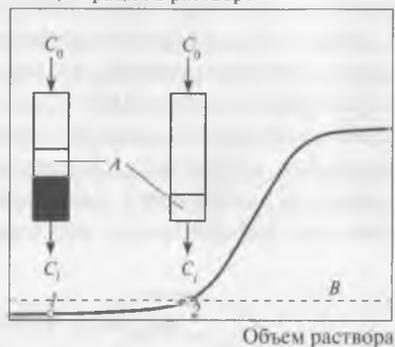


Рис. 20.3. Продвижение адсорбционного «фронта» через слой сорбента [9]: C_0 — исходная концентрация вещества в растворе; C_1 — концентрация на выходе из слоя; A — зона MTZ; B — линия, характеризующая момент «проскока»

¹ MTZ — mass transfer zone.

вещества на поверхности гранулы и на внутренней поверхности пор. В жидкостях диффузия в порах через некоторое время ($\sim 0,5$ ч) становится ничтожно малой, так как с проникновением молекул в тонкие микропоры их подвижность падает. Для такого вида диффузии характерна зависимость коэффициента диффузии от радиуса пор (кнудсеновская диффузия). Одновременно с диффузией в порах и кнудсеновской диффузией реализуется поверхностная диффузия, когда вещество диффундирует по стенке поры и в результате не десорбируется.

В микропорах, имеющих диаметры, соизмеримые с размерами сорбируемых молекул (ионов), такой вид диффузии является единственным транспортным механизмом при массопереносе. После заполнения макро- и мезопор поверхностная диффузия становится стадией, контролирующей общую скорость процесса адсорбции [4]. Для бидисперсных адсорбентов (рис. 20.5) диффузия

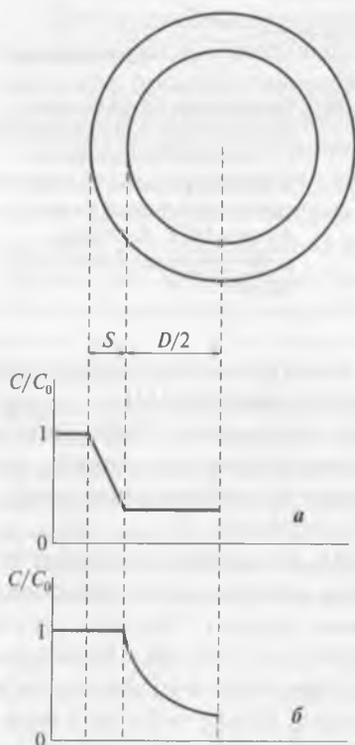


Рис. 20.4. Концентрационные профили для монодисперсной частицы адсорбента при определяющем влиянии на скорость диффузии в пленке (а) и диффузии в объеме частицы (б): S — толщина пленки; D — диаметр частицы; C — «текущая» концентрация в растворе; C_0 — исходная концентрация

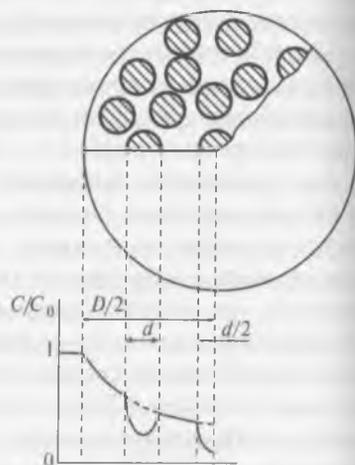


Рис. 20.5. Концентрационные профили для бидисперсной частицы адсорбента: D — диаметр макрочастицы; d — диаметр микрочастицы

внутри макропористой зоны происходит быстро, поэтому при формальном описании проникновения вещества в микропоры принимается во внимание не внешняя поверхность сорбента, а одна из частиц, составляющих микропористую зону. Таким образом, концентрационные профили, характеризующие механизм переноса в макропорах, частично совпадают с профилями, характеризующими перенос в микропорах, что, следовательно, определяет необходимость использования более сложных математических моделей.

Библиографический список

1. *McDougall G., Hancock R., Nicol M. et al. // SAJMM J. 1980. Vol. 80, N 9. P. 344–356.*
2. *Frumkin A. // Kolloid - Zeitschrift. 1939. B. 51. S. 123–129.*
3. *Garten V., Weiss D., Willis J. // Austral. J. Chem. 1957. Vol. 10. P. 295–308.*
4. *Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение : пер. с нем. — Л. : Химия, 1984. — 216 с.*
5. *Dubin M. // J. Coll. Interface Sci. 1967. Vol. 23. P. 487–499.*
6. *Dubin M. // Chem. Rev. 1960. Vol. 60. P. 235–241.*
7. *Brunauer S., Emmet P., Teller E. // J. Amer. Chem. Soc. 1938. Vol. 60. P. 309–319.*
8. *De Kock F., van Deventer J. // Miner. Eng. 1995. Vol. 8. P. 473–493.*
9. *Lukey G., van Deventer J., Shallcross D. // Miner. Eng. 2000. Vol. 13. P. 1243–1261.*
10. *Moreno-Castilla C. // Carbon. 2004. Vol. 42. P. 83–94.*
11. *Луклема Я. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел : пер. с англ. — М. : Мир, 1986. С. 261–288.*
12. *Radovic L., Moreno-Castilla C., Rivera-Utrilla J. Chemistry and physics of carbon / ed. L. Radovic. — New York : Marcel Dekker, 2000. Vol. 27. P. 227–405.*

Глава 21. Ионообменная адсорбция золота

21.1. Общие положения

Синтетические ионообменные смолы впервые были получены в 1935 г. [1], их первоначальным предназначением являлись деионизация воды и очистка сахара [2]; возможность применения смол для извлечения из растворов золота была продемонстрирована в 1945 г. [3, 4].

В 1949 г. Хюссей и в 1953 г. Дэвисон использовали слабоосновную смолу Амберлит IR-4В для извлечения золота из цианидных растворов [5–7]. На основании этих исследований были проведены промышленные испытания, показавшие, что по сравнению с процессом цементации цинком применение сорбции для извлечения золота из осветленных растворов экономически невыгодно (для условий ЮАР примерно в 2 раза дороже). Эта разница определялась более высокой стоимостью ионообменных смол и реагентов, используемых в цикле сорбция – десорбция. По результатам испытаний это направление за рубежом не получило развития, уступив позиции процессам с использованием активных углей. В настоящее время ситуация изменилась: имеется несколько примеров промышленного использования ионообменных смол для извлечения золота из цианидных растворов (некоторые коммерчески доступные смолы приведены в табл. 21.1) [8].

В СССР первые исследования по извлечению золота из цианидных растворов с применением ионообменной сорбции были выполнены в 1953 г. И.Н. Плаксиным и др. [9].

Ионообменные смолы извлекают металлы, реализуя те же принципы, что и в случае использования жидкостной экстракции; отличием является то, что функциональные группы смолы, реагирующие с ионами металлов (за счет комплексообразования или ионного обмена), ковалентно связаны с твердой полимерной матрицей и поэтому нерастворимы в водной фазе.

Ионообменные смолы являются более универсальными адсорбентами, чем активные угли, так как наличием тех или иных функциональных групп можно управлять при синтезе. Таким образом, уже на стадии синтеза можно «программировать» такие свойства ионообмен-

Таблица 21.1

Характеристики смол, использованных для сорбции $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ [8]

Смола	Изготовитель	Функциональная группа	Матрица
IRA-400	«Ром энд Хаас», США	Четвертичный аммоний	Полистирол – ДВБ ¹
A101-DU	«Диaproзим», Франция	Четвертичный аммоний	Полистирол – ДВБ
A7-DU	«Диaproзим», Франция	Вторичный амин	Фенол – формальдегид
MG-1	«Ionac/Sybron», Великобритания	Полиамин ²	Акрил – ДВБ

¹ ДВБ – дивинилбензол.
² Смесь первичных, вторичных, третичных аминов и иногда четвертичных аммониевых групп.

ных смол, как селективность, емкость по целевому металлу, химическая и физическая устойчивость.

На первом этапе исследований было установлено [8], что помимо высоких емкости и селективности по отношению к комплексу золота (I) иониты, используемые в цианидном процессе, должны отвечать и другим требованиям. Среди них: легкость десорбции соединений золота и регенерации свойств анионита, высокая механическая прочность (стойкость к истиранию в пульповом процессе), химическая и осмотическая устойчивость (важны при переходах от кислой среды к щелочной и в циклах набухание – сжатие).

Некоторые ионообменные смолы являются бифункциональными, т. е. способными осуществлять селективную сорбцию металлов за счет нескольких механизмов взаимодействия. Такие адсорбенты содержат в структуре как неполярные, так и полярные функциональные группы. Представителями бифункциональных синтетических адсорбентов являются, в частности, химически модифицированные полистирол-дивинилбензолные смолы [4]. Модификация исходного инертного материала на основе полистирола осуществляется хлорметилированием с последующим аминированием, например третичным амином (рис. 21.1) [10].

У сильноосновных анионитов функциональная группа чаще всего представляет «пришитый» к инертной матрице ион тетраалкиламмония R_4N^+ (R – углеводородный радикал). Эта функциональная группа, несущая положительный заряд, определяет сильноосновные свойства ионообменника во всем диапазоне значений pH. Электронейтральность

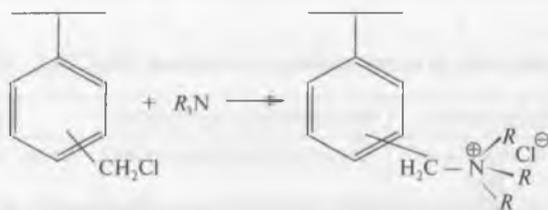


Рис. 21.1. Синтез анионообменных смол на основе хлор-метилированного полистирола

смол обусловлена наличием аниона, присоединяемого к функциональной группе при синтезе и способного обмениваться с анионами, содержащимися в растворе электролита. Так, дицианоауратный (I) анион извлекается за счет реакции



где X^- — обмениваемый ион, например хлорид-ион.

Первые испытания, проведенные с сильноосновными анионообменными смолами показали, что при сорбции золота (I) из чистых синтетических цианидных растворов достигается высокая емкость — до 650 мг Au/г сухой смолы. Однако при переходе к растворам, содержащим примеси, емкость этих смол падала (до 6–8 мг Au/г), что свидетельствовало об отсутствии селективности. Было определено, что при взаимодействии сильноосновных анионообменных смол с многокомпонентными цианидными растворами более прочно, чем ион $[Au(CN)_2]^-$, сорбируются комплексы меди, цинка и никеля и менее прочно — комплексы серебра, кобальта и железа [8, 11–13].

Слабоосновные смолы содержат первичные, вторичные или третичные функциональные аммониевые группы (или их смеси), и ионообменные свойства смол определяются значением pH цианидного раствора:



В кислом растворе равновесие реакции (21.2) смещено вправо и адсорбция иона $[Au(CN)_2]^-$ протекает так же, как в случае сильноосновных смол:



Для большинства коммерческих слабоосновных смол показатель pK_a (значение pH, при котором протонировано 50 % функциональных групп смолы) находится в пределах 6–8. Поэтому при значениях

$\text{pH} = 10-11$, обычных для большинства реальных заводских растворов, образующихся при цианировании золотосодержащих руд, равновесие реакции (21.3) будет сдвинуто влево, т. е. смола будет находиться в свободной (исходной) форме и характеризоваться малой емкостью по золоту. В прошлом это обстоятельство серьезно ограничивало использование слабоосновных смол для сорбции цианидного комплекса золота (I), так как требовалась корректировка значений pH для смещения реакции (21.3) вправо. Емкость этих смол по золоту обычно составляет половину емкости сильноосновных смол, однако элюирование проходит проще – за счет простого повышения pH (рис. 21.2) [13].

Процесс «смола в пульпе» (как альтернатива СР-процессу) был изучен, когда были впервые синтезированы анионообменные смолы [3]. При использовании интегрированной системы выщелачивание – сорбция в последовательном (RIP) или в совмещенном (RIL) вариантах распределение золота между фазами раствора и смолы характеризуется зависимостями, приведенными на рис. 21.3 [13].

Набухающие в водных растворах смолы гелевой структуры (рис. 21.4, а) являются поперечно сшитыми полимерами с однородным распределением в объеме фиксированных ионов. При небольшом содержании шивки

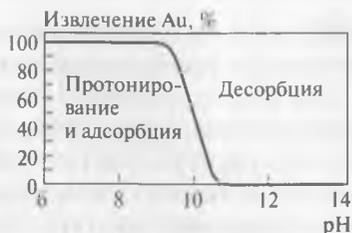


Рис. 21.2. Зависимость извлечения золота от pH цианидного раствора при контакте со слабоосновной ионообменной смолой [13]

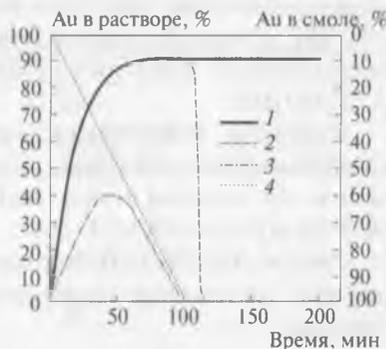


Рис. 21.3. Распределение золота между цианидным раствором и ионообменной смолой при RIP- и RIL-вариантах процесса [13]: 1 – растворение; 2 – RIP-адсорбция; 3 – RIL; 4 – адсорбция

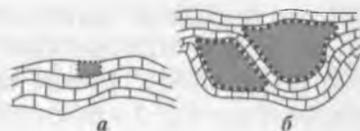


Рис. 21.4. Схематичное изображение пористой структуры, характерной для гелевых (а) и макропористых (б) ионообменных смол

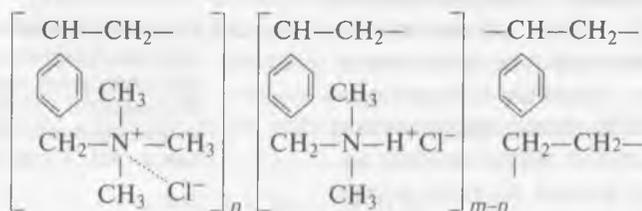
(ДВБ) эти смолы имеют высокую обменную емкость, но невысокие прочность и удельную поверхность (0,1–0,2 м²/г).

Для использования в условиях реального пульпового процесса бифункциональным сорбентам была придана пористая (макропористая) структура, резко усилившая их механическую и химическую устойчивость. Макропористые смолы (см. рис. 21.4, б) имеют более жесткую структуру (больше содержание ДВБ) с крупными порами (до 150 нм)¹, образующимися за счет отгонки легкокипящего инертного разбавителя, вводимого при синтезе. В результате увеличивается (до 200 м²/г) удельная поверхность на границе раздела смола – цианидный раствор, что ускоряет массообменные процессы.

Первые сведения о получении макропористых слабоосновных анионообменных смол (на фенольной основе) относятся к 1942 г. [14, 15], а способ синтеза стирол-ДВБ макропористых смол с использованием инертных разбавителей был запатентован в Венгрии в 1951 г. [16].

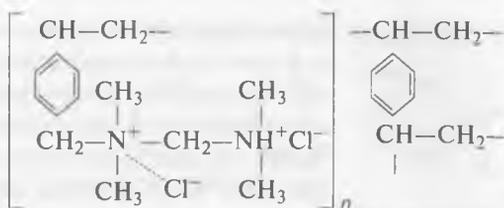
Наиболее известными макропористыми бифункциональными ионообменными смолами, синтезированными в СССР и используемыми для сорбции ионов [Au(CN)₂]⁻ из растворов и пульп, являются АМ-2Б, АП-2 и АП-3 [17–20].

Смолы АМ-2Б (АП-3) состоят из молекул полистирольной «матрицы», на которой закреплены как сильно-, так и слабоосновные группы:



Полистирольные цепи с активными группами «сшиваются» ДВБ (его содержание в смолах при сорбции из пульп составляет 10–12 %). В анионите АМ-2Б группы разной основности находятся в равном количестве, в АП-3 это отношение может меняться. В смоле АП-2 функциональные группы связаны с матрицей одним бензольным кольцом, а между собой – метиленовым «мостиком» CH₂:

¹ У обычных смол гелевой структуры размер пор составляет 0,5–4,0 нм.



Коэффициент набухания этих сорбентов, «заряженных» в хлоридную форму¹, в воде составляет 2,7–3,0, т. е. зерно может увеличиваться в 3 раза. Крупность зерен товарной смолы АМ-2Б 0,6–1,2 мм (93–95 %).

Некоторые другие свойства отечественных бифункциональных макропористых сорбентов приведены в табл. 21.2.

Таблица 21.2

Физико-химические свойства бифункциональных макропористых анионитов

Свойства	АМ2Бх10п	АП3х8п	АП2х12п
Активные группы	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ и $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ и $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ и $-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$
Содержание ДВБ, %	10	8	12
Полная обменная емкость, мг-экв/г	3,2	3,5	3,1
В том числе по сильноосновным группам	0,54	0,95	1,1
Насыпная масса, г/см ³	0,42	0,49	0,42
Удельная поверхность, м ² /г	53	40	40

Фирма «Минтек» (ЮАР) разработала сильноосновную анионообменную смолу «Миникс», селективную по отношению к $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$. Эту макропористую смолу, содержащую в качестве функциональной группы трибутиламин $-\text{NBu}_3^+$, используют в промышленности для извлечения золота из цианидных растворов и пульп на заводах «Бэрбрук» (ЮАР), «Пенджом» (Малайзия) [21, 22] и «Гедабек» (Азербайджан) [23].

¹ Предприятия-изготовители обычно поставляют смолы в Cl^- форме, эксплуатировать их можно в OH^- форме. Попытки использовать смолы, заряженные в CO_3^{2-} и SCN^- формы, приводили к снижению емкости смолы по золоту на 20–30 %, в основном за счет образования в фазе смолы кальциевых солей, блокирующих активные группы.

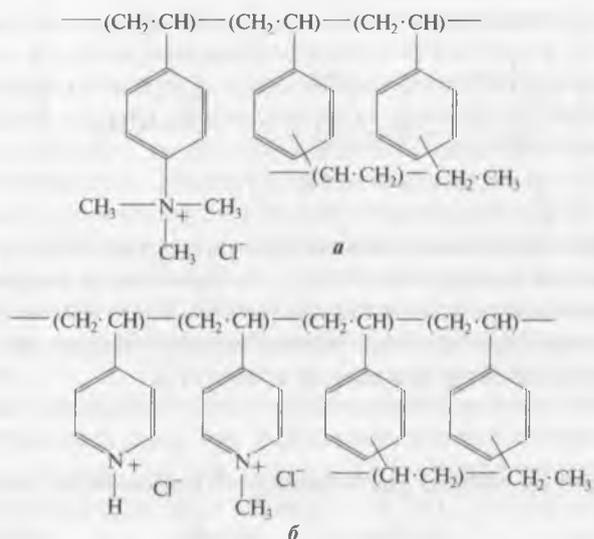


Рис. 21.5. Структура сильноосновных ионообменных смол Ionac A-641 (а) и Reillex HPQ (б)

Среди зарубежных макропористых ионообменных смол на основе стирол-ДВБ можно также отметить слабоосновные Леватит МР-64 и IRA-94S (обе с функциональными группами третичного амина) и сильноосновные – Ionac A-641 и Reillex HPQ [13]. Последние две бифункциональные смолы, имеющие высокую химическую и физическую устойчивость, содержат до 70 % четвертичных аммониевых и пиридиниевых и ~30 % третичных аммониевых групп (рис. 21.5) [24].

21.2. Равновесие и селективность ионообменной сорбции золота

Адсорбция золота (I) на ионообменных смолах является обратимой реакцией, равновесие которой устанавливается между концентрациями соединения золота в фазе смолы и в водной фазе. Это равновесное состояние обычно соответствует уравнению изотермы Фрейндлиха:

$$Y = aX^b, \quad (21.4)$$

где X и Y – равновесные концентрации золота в растворе и смоле соответственно; a , b – константы. В качестве примера на рис. 21.6 показан участок изотермы, характеризующий сорбцию золота (I) из цианидного раствора смолой «Миникс» [25].

Равновесное насыщение двух коммерческих сильноосновных смол золотом, серебром и цветными металлами при сорбции из цианидных растворов (применительно к условиям заводов ЮАР) показано на рис. 21.7 и 21.8 [8]. Характер изотерм в обоих случаях указывает на более прочную, чем у золота, сорбцию меди, никеля и цинка и менее прочную – железа, кобальта и серебра. Это определяет возможность реализации процесса, включающего коллективную сорбцию золота, меди, никеля и цинка с последующим селективным выделением золота на стадии элюирования [8]. Другой возможностью является корректировка pH до более низких значений, при которых происходит селективное осаждение цветных металлов.

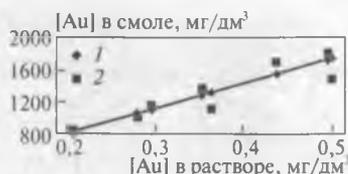


Рис. 21.6. Участок изотермы сорбции $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ смолы «Миникс»: 1 – по уравнению Фрейндлиха; 2 – анализ



Рис. 21.7. Изотермы сорбции цианидных комплексов цветных металлов, железа и серебра из производственных («Грутвлей», ЮАР) насыщенных растворов сильноосновной смолой A101-DU [8].

Отношение объемов раствор:смола = 500:1, pH = 11,5, $t = 20^\circ\text{C}$



Рис. 21.8. Изотермы сорбции цианидных комплексов цветных металлов и серебра из производственных («Дурбан Дип Родепорт», ЮАР) насыщенных растворов сильноосновной смолой IRA-400 [8].

Отношение объемов раствор:смола = 1000:1, pH = 7, $t = 20^\circ\text{C}$

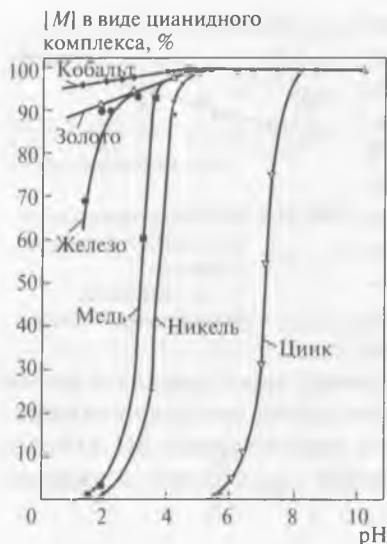


Рис. 21.9. Влияние кислотности раствора на устойчивость цианидных комплексов металлов [8].
Общая концентрация каждого металла 10^{-4} моль/дм³, $t = 20^\circ\text{C}$

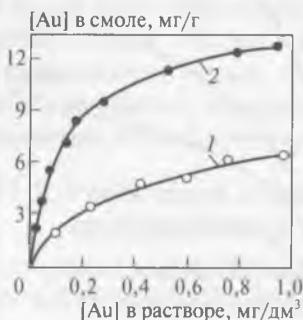


Рис. 21.10. Изотермы сорбции золота из цианидного раствора на анионообменных смолах АМ (1) и АМ-2Б (2) [27]

Ряд устойчивости цианидных комплексов металлов имеет вид [26]: $\text{Co}^{3+} (\lg\beta_6 \sim 64) > \text{Fe}^{3+} (\lg\beta_6 = 44) > \text{Au}^+ (\lg\beta_2 = 38) > \text{Fe}^{2+} (\lg\beta_6 = 37) > \text{Ni}^{2+} (\lg\beta_4 = 30) > \text{Cu}^+ (\lg\beta_4 = 28) \gg \text{Zn}^{2+} (\lg\beta_4 = 19)$. При $\text{pH} = 3-6$ цианидные комплексы никеля, меди и цинка разрушаются (рис. 21.9), образуя сначала нерастворимые простые цианиды (в слабокислых растворах), а затем — положительно заряженные ионы аквакомплексов металлов в растворе (при более высокой кислотности и использовании кислот с анионами, обладающими низкими донорными свойствами: ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^-).

На рис. 21.10 приведены изотермы сорбции золота из цианидных растворов с помощью ионообменных смол АМ (с функциональными группами $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$) и АМ-2Б [27].

Обстоятельством, которое следует учитывать при сорбции золота (I) из цианидных растворов, является наличие в составе ионообменных смол как слабо-, так и сильноосновных групп. Это свойство проявляется, когда две соседние аминогруппы $-\text{NR}_2\text{H}^+$ образуют поперечную связь между атомами азота (через одну или несколько CH_2 -групп). В этом случае ионообменные свойства образующихся групп аналогичны свойствам функциональных групп в составе сильноосновных смол, т. е. они в основном не зависят от pH раствора.

Поэтому золото (I), адсорбированное сильноосновными группами, не десорбируется гидроксидными ионами, что в условиях промышленного процесса снижает эффективность извлечения.

Для определения влияния комплексных цианидных ионов различных металлов на извлечение золота слабоосновной смолой А-7 из производственных растворов завода «Грутвлей» (ЮАР) были использованы изотермы сорбции, полученные при $\text{pH} = 7$ (рис. 21.11) [8]. По внешнему виду изотермы напоминают аналогичные изотермы для сильноосновных смол, в частности, сохраняется порядок: цианидные комплексы цинка, никеля и меди (I) сорбируются более прочно, чем золота (I), хотя емкость слабоосновных смол при тех же условиях примерно в два раза меньше.

Селективность слабоосновных смол для комплексных цианидов золота (I) и серебра (I) значительно растет при высоких значениях pH вследствие уменьшения плотности заряда функциональных групп смолы. Этот эффект оказывает малое

воздействие на однозарядные анионы золота и серебра, однако в случае двух- и трехзарядных анионов кобальта, никеля, меди, цинка и железа, которым для проявления электронейтральности требуется наличие двух или более положительно заряженных функциональных групп, эффект проявляется значительно. При значениях $\text{pH} > 13$ слабоосновные функциональные группы находятся в неактивной форме и ионообменные свойства смолы определяются наличием сильноосновных групп. Работы Ласкорина и др. показали, что хорошая селективность для ионов $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ достигается при использовании слабоосновной смолы, содержащей 16 % сильноосновных групп [28]. Использование смол, имеющих 36 и 77 % сильноосновных групп, показало полное отсутствие селективности (при $\text{pH} = 10,5$ — значении, типичном для производственных цианидных растворов, содержащих золото).

С увеличением длины алифатической цепи функциональных групп слабоосновной смолы на основе хлорметилированного полистирола емкость сильноосновных групп падает.

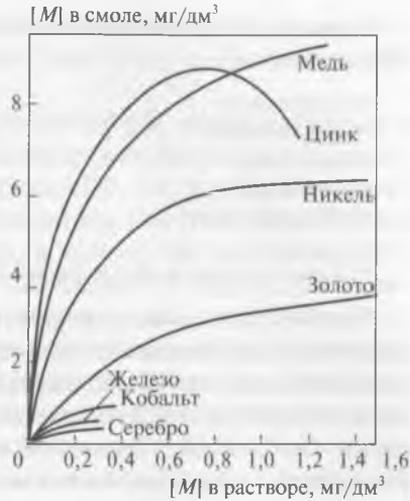


Рис. 21.11. Изотермы сорбции цианидов железа, благородных и цветных металлов из производственных растворов завода «Дурбан Дип Родепорт» (ЮАР) с помощью слабоосновной смолы А-7 [8].

Отношение объемов раствор:смола =
= 1000:1, $\text{pH} = 7$, $t = 20^\circ\text{C}$

Емкость сильноосновных групп некоторых слабоосновных смол [10], ммоль/см³:

Триметиламин	0,86
Трипропиламин	0,35
Диметиламин	0,33
Дипропиламин	0,10
Амберджет-4400*	1,33

* Сильноосновная смола (Rohm and Haas).

Смола с функциональными группами триметиламина имеет большее число положительно заряженных фиксированных ионов и более гидрофильна, так как молекулы воды в большем количестве способны проникать в поры смолы для сольватирования функциональных групп. Увеличение длины алкильной цепи функциональных групп увеличивает гидрофобность смолы (вследствие снижения влажности) и снижает ионную плотность.

Установлено, что образование сильноосновных групп ионообменных смол, синтезированных с помощью вторичных аминов, определяется внутримолекулярным разрушением соседствующих инертных хлорметилованных центров функциональными группами третичного амина, образовавшимися при синтезе (рис. 21.12) [10].

Возможные структуры, содержащие четвертичные аммониевые группы, образовавшиеся в результате внутримолекулярных реакций,

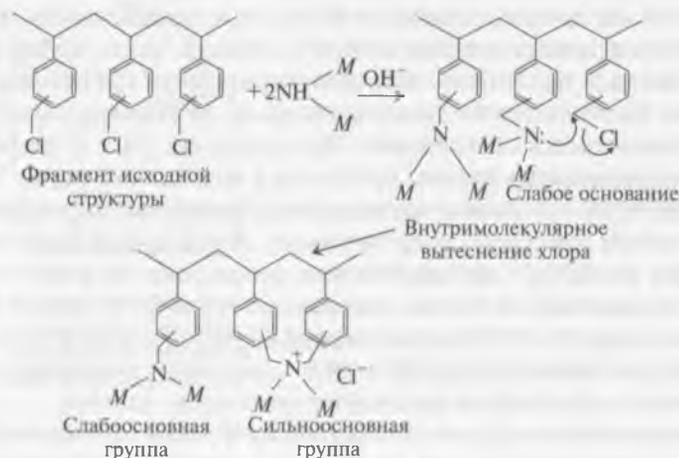
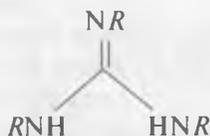


Рис. 21.12. Схема образования сильноосновных групп в составе ионообменных смол при их синтезе с помощью слабоосновных аминных реагентов [10]

показаны на рис. 21.13 [10]. Эти структуры явились результатом аминирования смолы диметиламином (см. рис. 21.13, а, б) и дипропиламином (см. рис. 21.13, в, г).

Определено [13], что повышения значения pK_a можно добиться и другим способом – с помощью синтеза ионообменных смол с функциональными группами на основе имидазола [29–31], полидиаллиламином [32–34], пиперазина [35] и алкилгуанидина [36] (табл. 21.3). С этой же целью для эффективного извлечения золота при значениях $pH = 10–11$, характерных для реального цианидного процесса, был синтезирован ряд слабоосновных анионообменных смол, содержащих набор первичных, вторичных и третичных аммониевых функциональных групп [29, 32–34, 37, 38]. Дальнейшим развитием этих работ стало использование смол на макропористой стирол-ДВБ основе с функциональными группами пиперазина [35, 39] (см. табл. 21.3). Селективная по отношению к иону дидианурата ионообменная смола Аурикс-100 синтезирована на полистирол-ДВБ основе с активными группами гуанидина $(H_2N)_2C=NH$. Структура смолы в общем виде может быть представлена в виде (R – матрица смолы):



Селективность смолы по отношению к соответствующим комплексным цианидным анионам изменяется в ряду: $Au > Ag > Hg > Zn$

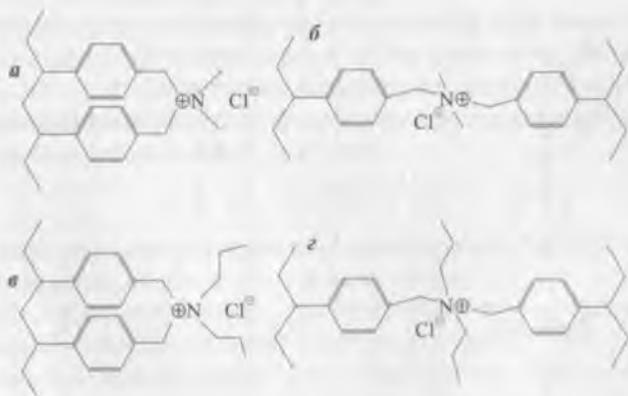


Рис. 21.13. Структура сильноосновных функциональных групп, образующихся при синтезе смол с использованием вторичных аминов [10]

~ Ni > Cu > Co > Fe. Значение коэффициента разделения между анионом $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ и комплексными цианидными анионами цветных металлов примерно в четыре раза выше, чем для сильноосновных смол. Химия сорбционно-десорбционного цикла при использовании смолы Аурикс-100 характеризуется реакциями (G – гуанидин, R – матрица смолы) [36, 38, 40]:

– протонирования:

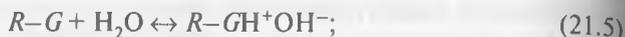
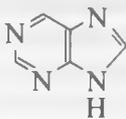
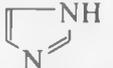
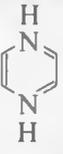
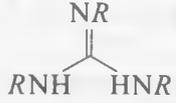


Таблица 21.3

Значения pK_a для основных функциональных групп

Функциональные группы	pK_a	Характер групп-заместителей
Аминокислотная, $-\text{C}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	9–12	Алифатическая
Пурин	9	Ароматическая
		
Аминные ($-\text{NR}_3$, $-\text{NHR}_2$, $-\text{NH}_2\text{R}$) и четвертичные аммониевые (NR_4^+)	8–11	Алифатическая
Пиридин	5	Ароматическая
		
Имидазол	7	»
		
Пиперазин	10	Алифатическая
		
Гуанидин	12,5	»
		

– анионного обмена (адсорбции):



– десорбции (сопровождающейся депротонированием сорбционно-активного центра):



Гуанидины являются органическими основаниями, имеющими основность, промежуточную между третичным амином и соответствующим четвертичным аммониевым основанием. Основность функциональных групп гуанидина достаточна для того, чтобы, находясь в водной среде, превращаться в фазе смолы в катион гуанидиния. Этот катион может образовывать ионную пару с анионом $[Au(CN)_2]^-$, что определяет переход золота (I) в фазу смолы. При увеличении pH водной фазы катион гуанидиния отщепляет протон и образует группу нейтрального гуанидина, что определяет десорбцию иона $[Au(CN)_2]^-$. Так как оба процесса протекают в щелочной среде, объем смолы Аурикс-100 изменяется всего на 2–3 %, что исключает возможность влияния осмотического «шока».

Показано, что при низкой концентрации золота (I) в растворах кучного цианирования (< 1 мг Au/дм³) емкость смолы Аурикс-100 (в сухом состоянии) достигает 7 г Au/кг.

Еще на ранней стадии изучения сорбции цианидных соединений анионитами было установлено, что анионы имеют различное сродство к сорбентам: $[Au(CN)_2]^- > [Ag(CN)_2]^- > [Cu(CN)_2]^- > [Zn(CN)_4]^{2-} > [Ni(CN)_4]^{2-} \gg [Cu(CN)_3]^{2-} > [Fe(CN)_6]^{4-} > CN^- > OH^-$.

Для объяснения последовательности сорбции в этом ряду существует ряд теорий. Эвестону и др. в 1958 г. удалось экспериментально показать, что для однотипных анионов их сорбируемость на смоле IRA-400 хорошо коррелирует с поляризуемостью, выраженной через молекулярную рефракцию R_m (см³) [41]:

$$R_m = (n^2 - 1)M/(n^2 + 2)d, \quad (21.8)$$

где n – показатель преломления на границе раздела воздух – жидкость; M – молекулярная масса, г; d – плотность, г/см³.

Качественные результаты, полученные для некоторых анионов, приведены на рис. 21.14 (по оси ординат отложены значения констант селективности). Аналогичные результаты были получены для другого однотипного ряда двухзарядных анионов: $[Pt(CN)_4]^{2-} > [Pd(CN)_4]^{2-} > [Ni(CN)_4]^{2-}$.

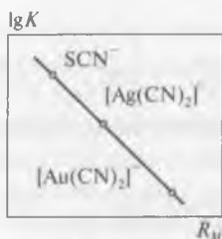


Рис. 21.14. Корреляция селективности сорбции однозарядных анионов на смоле IRA 400 с молекулярной рефракцией R_m

По прочности связи со смолой анионы располагались в ряд: однозарядные > двухзарядные > четырехзарядные. Теория объясняла это тем, что однозарядные ионы имеют линейную структуру. Так как поляризуемость под действием внешнего заряда реализуется вдоль оси линейного иона, это приводит к его существенной деформации и к большему приближению к катионной части функциональной группы смолы. В результате начинает действовать электростатическое притяжение, обуславливающее более прочную связь. В случае многозарядных анионов связь менее проч-

на, так как в отличие от однозарядных им необходимо приблизиться к нескольким функциональным группам (обмен эквивалентный); в результате сорбированный анион будет располагаться между группами на более длинных расстояниях и эффект электростатического притяжения будет слабее.

В то же время теория не объясняла лучшую сорбируемость анионообменной смолой иона $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ ($R_m = 37 \text{ см}^3$) по сравнению с $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ($R_m = 50,3 \text{ см}^3$). Это несоответствие объяснили И. Н. Плаксин и А. Ю. Бейлин, показав, что лучше использовать значения удельной или эффективной рефракции R_s , т. е. молярной рефракции, разделенной на заряд иона [42]. Тогда для комплексного аниона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ $R_s = 50,3:4 \approx 12,6$, что «укладывается» в теоретический ряд. Они же предложили выражать поляризуемость не через рефракцию, а через моль-эквиваленты анионов (что проще).

Тот факт, что на селективность сорбции золота положительно влияет наличие в составе сильноосновных смол слабоосновных групп, был установлен в 1958 г. [41]. Увеличение селективности сорбции однозарядного аниона $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ по сравнению с многозарядными анионами было объяснено увеличением расстояния между активными центрами смолы и расположением адсорбированного аниона в состоянии равновесия. Было также определено, что факторами, влияющими на селективность сорбции аниона $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ являются: степень гидрофильности смолы, химическое строение функциональных групп и ионная плотность (число активных центров на единицу объема смолы) [43].

Даймонд и Уитней (1968) выстраивали сорбционный ряд в соответствии со степенью гидратации комплексных цианидных анионов [44].

Так как в пористой структуре ионита активность воды по сравнению с окружающим его раствором понижена, в фазе смолы должно возрастать электростатическое взаимодействие. Селективность ионита к анионам будет тем выше, чем менее они гидратированы. Энергия гидратации ионов, как известно, определяется их размером и наличием в их составе гидрофильных групп. Анионы, за редким исключением, гидратированы слабо, однако различия в степени гидратации проявляются достаточно ясно. Так, в ряду $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^- < [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- < [\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ размеры иона увеличиваются, т. е. плотность заряда уменьшается. Это уменьшает гидратацию и, следовательно, увеличивает сорбируемость.

В соответствии с теорией Даймонда и Уитнея, анионы, перешедшие в фазу ионита, окружены водной средой с нарушенной структурой и образуют ионные пары с катионами функциональных групп. Эта теория не объясняла причины прочного закрепления золота на смоле (и, следовательно, трудность его десорбции), а также влияния на сорбцию длины углеводородного радикала.

Отдавать предпочтение какой-либо из этих теорий, вероятно, не нужно, так как они дополняют друг друга.

Следует отметить, что переход гидратированных ионов в смолу сопровождается изменением ее объема и осмотического давления в порах. Набухание смолы прекращается, когда разность осмотических давлений до и после ионного обмена уравнивается упругими силами растяжения или сжатия матрицы. Это давление может достигать 0,4–0,6 МПа.

При изучении селективности нескольких коммерческих слабо- и сильноосновных анионообменных смол при сорбции золота из многокомпонентных цианидных растворов показано, что на избирательную адсорбцию золота по отношению к цветным металлам значительное влияние оказывает матрица смолы [45]. Было определено, что низкие значения гидрофильности поверхности смолы и ионной плотности катионных центров увеличивают «чувствительность» смол по отношению к иону $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, в то время как рост этих показателей повышает способность смол адсорбировать такие многозарядные гидратированные ионы, как $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Аналогичные результаты были получены в работах [8, 46].

21.3. Способы десорбции золота

Можно отметить, что успешные эксперименты по сорбции золота из цианидных растворов ионообменными сорбентами, начатые за рубежом раньше, чем в СССР, не завершились промышленным исполь-

зованием во многом из-за отсутствия надежных способов десорбции и восстановления первоначальных свойств ионитов.

Бэсталл и Уэллс в 1955 г. предложили для десорбции золота из насыщенных смол использовать органические растворители (ацетон, спирты, этилацетат) в смеси с минеральными кислотами и водой [47]. Теоретической предпосылкой для разработки способа было предположение, что в кислой среде анион $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ образует ковалентную связь с органическим растворителем и десорбируется. Испытания способа в полупромышленном масштабе были проведены в Родезии. Было определено, что десорбция золота проходит на 60–100 %, однако значительно хуже десорбировались серебро, медь и железо. Кроме того, для десорбции требовалось большое количество огнеопасных веществ.

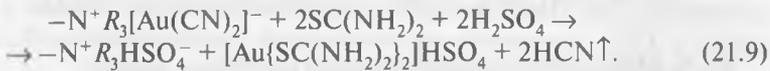
Ивановский и Урусова для десорбции золота в 1966 г. применили высшие органические спирты, в частности 20%-ный раствор глицерина в щелочной среде (что исключало выделение при десорбции синильной кислоты) [48]. Этот реагент не огнеопасен, однако дорог.

Дэвисон и Рида в конце 1950-х гг. предложили использовать для десорбции золота роданиды калия, натрия или аммония (в щелочной среде) [49]. Технология была проверена в полупромышленном масштабе; оптимальными являлись концентрации 220–380 г/дм³ NH_4SCN и 10–20 г/дм³ NaOH . Было показано, что десорбция из смолы золота, серебра и основных примесей проходит удовлетворительно при комнатной температуре, однако у способа выявлены существенные недостатки. В процессе десорбции смола заряжалась в SCN^- -форму, в результате достаточно дорогой роданид терялся на этапе сорбции с раствором (пульпой); кроме того, извлечение золота смолой в роданид-форме ниже. Поэтому для перезарядки смолы перед возвращением на сорбцию ее обрабатывали растворами серной кислоты, однако требуемые объемы (до 500 на 1 объем роданида) делали процесс экономически неприемлемым.

Фирма «Минтек» (ЮАР), являющаяся ведущим зарубежным сторонником использования ионообменной сорбции для извлечения золота из цианидных растворов и пульп, начала свои разработки в 1975 г. на заводе «Дурбан Дип Родепорт» [6]. В ходе экспериментов использовали слабоосновную анионообменную смолу при $\text{pH} = 4$, что определило массовое выделение кристаллического гипса. Поэтому были опробованы сильноосновные смолы, показавшие принципиальную возможность адсорбции и десорбции золота (для элюирования использовали ион $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ [50]).

Так как использованная предельная концентрация ионов $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ в элюате составляла всего 4 г/дм³, для полной десорбции золота требовалось 320 объемов раствора на один объем смолы [6]. Позже было показано, что концентрация $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ в элюирующем растворе может быть доведена до 30 г/дм³ [8].

Применимость для десорбции золота растворов тиомочевины (тиокарбамида) была определена Даванковым и Лауфером в 1956 г. [51]. Было установлено, что при контакте насыщенной смолы с кислым (H_2SO_4) раствором тиомочевины при температуре 60 °С происходит разложение сорбированного цианидного комплекса золота анионного типа и образование тиомочевинного положительно заряженного комплекса золота (I), который не может существовать в составе ионообменной смолы:

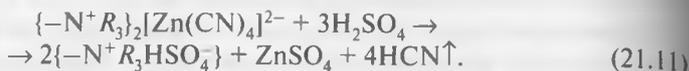
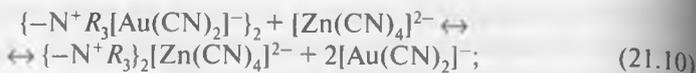


Щелочная обработка ионита применяется для десорбции анионных примесей, содержащих мышьяк, серу, цианиды и др. Кроме того, десорбируется остаточное количество цинка. После щелочной обработки восстанавливается первичная пористая структура анионита АМ-2Б, что имеет существенное значение при обороте анионита в процессе сорбции. Десорбция примесей производится раствором NaOH при концентрации 20–40 г/дм³ и обычной температуре. Полученные щелочные растворы используют для нейтрализации кислых растворов от операции кислотной обработки и направляют в процесс сорбции.

Адсорбированные комплексные цианиды металлов могут быть десорбированы либо за счет ионного обмена (когда равновесие реакции (21.1) сместится влево при увеличении концентрации лиганда X), либо за счет перемены отрицательного заряда комплекса на положительный.

В качестве лигандов-элюентов могут выступать хлоридные, нитратные, тиоцианатные, цианидные и другие анионы. Для повышения селективности при десорбции золота возможно добавление в элюирующий раствор полярных органических растворителей (ацетона или ацетонитрила) [47, 52]. Другой возможностью является использование анионов, обладающих сродством к смоле большим, чем у $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$. Таким анионом, в частности, является $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ (реакция (21.10)), однако в этом случае появляется необходимость регенерации исходных свойств сильноосновной смолы с помощью

ее обработки разбавленными растворами минеральных кислот (реакция (21.11)):



Существенным преимуществом слабоосновных смол является то, что элюирование цианидных комплексов золота (I) происходит за счет простой обработки щелочью насыщенного адсорбента. При высоких значениях pH равновесие реакции (21.2) смещено влево и функциональные группы смолы «заряжаются» в OH-форму:



21.4. Механизм ионообменной сорбции золота

В большинстве исследований определен переход золота (I) из раствора в фазу смолы как результат «чистого» ионного обмена подвижного аниона функциональных групп на комплексный анион $[Au(CN)_2]^{-}$. Подтверждением этому служат результаты изучения процесса сорбции с помощью получения ИК- и рамановских спектров

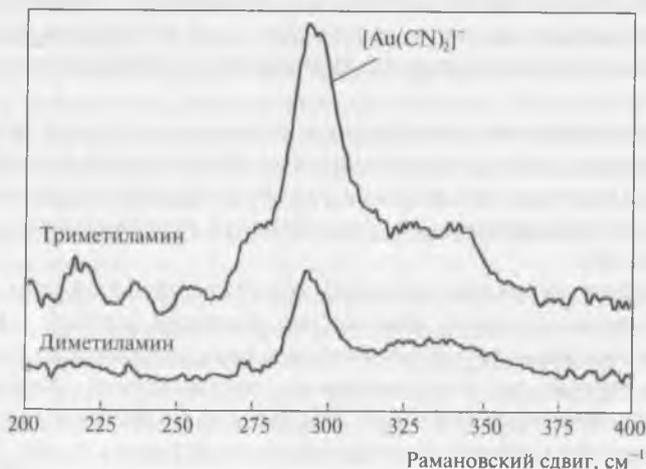


Рис. 21.15. Рамановские спектры ионообменных смол с различными функциональными группами, насыщенных ионом дицианаурата (колебания связи Au—C) [10]

[10]. При использовании этих аналитических инструментов характеристические линии адсорбированных комплексных цианидов металлов находятся в области частот $2000\text{--}2200\text{ см}^{-1}$; показано, что адсорбционное взаимодействие проявляется в спектрах в виде симметричных валентных колебаний связи $\text{C}\equiv\text{N}$.

Рамановские спектры, полученные для смол на основе триметил- и диметиламина, насыщенных ионами $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, приведены на рис. 21.15, а ИК-спектры с Фурье-преобразованием (ИКФП) — на рис. 21.16 [10].

Из данных рис. 21.15 ясно, что в рамановском спектре при $200\text{--}400\text{ см}^{-1}$ для комплекса $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ проявляются два пика, характеризующие валентные колебания связи $\text{Au}\text{--}\text{C}$ [53]. Такая же идентификация сделана с помощью ИКФП-спектроскопии. Это свидетельствует о том, что золото (I) сорбируется на смоле только в виде $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ [54].

Хискей и Этт показали, что слабоосновная смола PAZ-4, синтезированная специально для селективного извлечения цианидных комплексов золота и серебра, проявляет аналогичные свойства [55]. Предложенная адсорбционная модель основана на обмене всех хлоридных противоионов в составе смолы на цианидные ионы. Это допущение основано на том, что цианидный анион имеет несколько больший ионный радиус и большую поляризуемость, чем хлорид-ион. Авторами работы [55] предположено, что ион дицианаурата проникает в матрицу смолы за счет образования мостиковой связи ($R\text{--}\text{NC}\text{--}\text{Au}\text{--}\text{CN}$) и эффекта «биллиардного шара», когда атомы золота «проталкиваются» между фиксированными цианид-группами (рис. 21.17)¹. Влияние протонирования на эффективность процесса сорбции золота из цианидных растворов изучено с использованием двух слабоосновных смол, содержащих третичные аммониевые группы: IRA-94S и MP-64 [56]. Если первая смола в области значений $\text{pH} = 8\text{--}14$ количественно извлекает

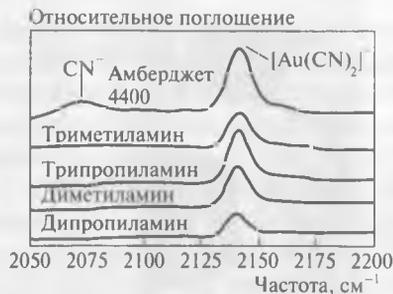


Рис. 21.16. ИКФП-спектры различных ионообменных смол, насыщенных золотом [10]

¹ Фрагмент R , благодаря которому может образовываться мостиковая связь $R\text{--}\text{N}\text{--}\text{C}\text{--}\text{Au}$, должен обладать акцепторными свойствами, а группа R вне зависимости от того, является она слабоосновным амином или аммониевым основанием, такими свойствами по определению обладать не может (указано рецензентом Н. В. Воробьевым-Десятовским).

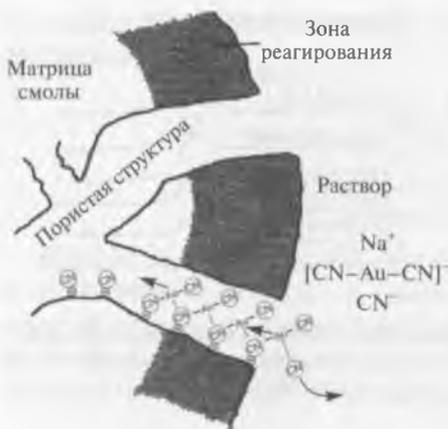


Рис. 21.17. Схема, характеризующая механизм насыщения анионообменной смолы ионами дигианаурата [55]

золото, то смола МР-64 при $\text{pH} = 14$ извлекает 50–75 % золота (при прочих равных условиях). Такое поведение определяется различными механизмами сорбции, зависящими от степени протонирования. При значениях pH выше, чем $\text{p}K_a$, аминные группы приобретают вид: $\text{R-N}(\text{CH}_3)_2$, вследствие чего реализуется реакция замещения цианид-иона на комплекс золота с образованием электронной пары с азотом в составе аминной группы.

Вместе с тем с использованием ИКФП-спектроскопии показано, что ионообменная

сорбция цианидного комплекса золота не всегда сопровождается образованием ионной пары.

Фэвелл и др. предложили два механизма адсорбции цианидного комплекса золота на слабоосновных полидиаллиламинных смолах, зависящие от степени их протонирования [32]. При значениях $\text{pH} < 13$ анион золота сначала реагирует с протоном функциональной группы смолы, далее взаимодействие продолжается путем образования простого цианида золота, связанного с аминной группой [32, 33]:



Аналогичные результаты были получены для смол смешанной основности на полиамидной основе, содержащих 16 % четвертичных аммониевых групп [37]. Эти смолы ведут себя подобно сильноосновным, т. е. насыщаются в широком диапазоне pH и не проявляют способность десорбировать золото за счет простого повышения щелочности. Таким образом, наличие четвертичных аммониевых групп в составе слабоосновных ионообменных смол позволяет приравнивать их к сильноосновным с низкой ионной плотностью. Для повышения емкости по золоту таких бифункциональных смол необходимо увеличивать их $\text{p}K_a$ [13].

Изучена сорбция цианидных комплексов золота, серебра, цветных металлов и железа на двух анионообменных смолах, синтезированных в Новой Зеландии (Нотрен и ТЕА-ВЕ), их структура показана на рис. 21.18 [57]. Обе смолы имеют полистирол-ДВБ основу с привитыми этильными группами для смолы Нотрен и эфирными – для ТЕА-ВЕ. Однозарядные катионные центры этих смол селективно адсорбируют линейные цианидные комплексы золота и серебра, однако отталкивают тетраэдрические и октаэдрические комплексы меди (I), цинка (II), железа (II) и (III), кобальта (III) и частично адсорбируют плоские квадратные комплексы никеля (II). Меньшая селективность проявляется по отношению к линейному $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ и треугольному $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ комплексам меди.

В большинстве случаев слабоосновные смолы при сорбции золота ведут себя аналогично сильноосновным, имеющим такую же матрицу. Аналогия относится к влиянию таких параметров, как температура, интенсивность перемешивания и ионная сила цианидного раствора. Отличие состоит в том, что наиболее важным параметром, определяющим равновесные ионообменные характеристики слабоосновных смол, является значение pH раствора. Более того, воздействие pH может существенно отличаться для двух слабоосновных смол [8].

Так, для слабоосновных смол А-7 и МG-1 показано, что при $\text{pH} < 8$ скорость насыщения мало зависит от pH и подобна скорости, с которой насыщаются сильноосновные смолы в аналогичных условиях. Однако емкость слабоосновных смол значительно увеличивается при увеличении кислотности раствора, что соответствует реакции (21.2).

Если для сильноосновных смол химическая структура остается практически постоянной, то для слабоосновных смол такое постоянство отсутствует, что определяет разную емкость и зависимость от pH от смолы к смоле. Смолы А-7 и МG-1 имеют значения $\text{p}K_a \sim 8-9$ с

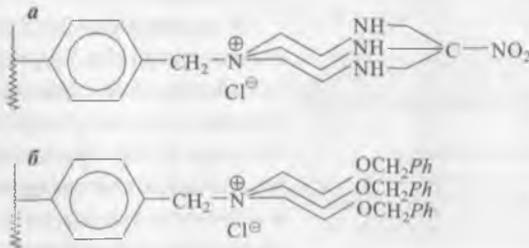


Рис. 21.18. Смолы, синтезированные для селективной сорбции $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$
 а – Нотрен; б – ТЕА-ВЕ

максимумом поглощения золота при $pH = 6-8$. Эти значения pK_a на 1–2 единицы pH выше, чем значения, табулируемые производителями смол, использующими абсорбционное титрование сильными кислотами (например, HCl).

21.5. Кинетика сорбции золота ионообменными смолами

Реакции, сопровождающие извлечение металлов с помощью ионообменных смол, как и другие гетерогенные реакции между жидкой и твердой фазами, характеризуются рядом последовательных процессов (стадий), определяющих скорость взаимодействия. Такими стадиями являются:

- диффузия ионов металла через жидкую пленку, окружающую твердую частицу адсорбента;
- диффузия ионов металла в объеме полимерной матрицы смолы;
- химическая реакция между ионами металла и функциональными группами, прикрепленными к матрице.

Наибольшее сопротивление массопереносу иона металла может оказать любая из этих стадий, становясь стадией, лимитирующей общую скорость адсорбционного процесса.

Начальная скорость сорбции, $mg/(cm \cdot min)$ Емкость, mg/cm^3

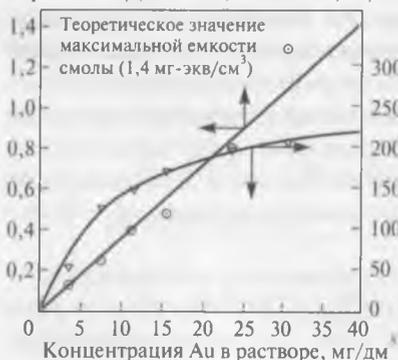


Рис. 21.19. Скорость насыщения и емкость сильноосновной смолы IRA-400 при сорбции $[Au(CN)_2]^-$ в зависимости от концентрации золота в растворе [6].

$pH = 6$, ионная сила раствора 0,01, размер зерен смолы 0,42–0,50 мм

Скорость адсорбции золота (I) ионообменными смолами может быть описана уравнением [8]:

$$d[Au]_{cm}/dt = \{[Au]_{cm}(t) - [Au]_{cm}(0)\}/t, \quad (21.15)$$

где $[Au]_{cm}(t)$ и $[Au]_{cm}(0)$ – концентрации золота (I) в смоле в момент времени t и в начальный момент соответственно.

В первые 20–30 мин взаимодействия скорость адсорбции всегда постоянна и не зависит от концентрации ионов $[Au(CN)_2]^-$ в смоле. На рис. 21.19 представлена зависимость скорости адсорбции золота (I) и емкости смолы от концентрации золота (I) в растворе. Очевидно, что скорость насыщения смолы имеет первый порядок относительно кон-

центрации золота (I) в растворе; при отсутствии конкурирующих анионов емкость смолы по золоту (I) очень высока.

Показано [8], что в случае сильноосновных смол изменение значения pH от 2 до 12 не влияет на скорость сорбции и значение равновесного насыщения смолы золотом (I), в то время как увеличение ионной силы раствора сильно влияет на последний показатель вследствие растущей конкуренции между анионами $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ и Cl^- (ионная сила изменялась с помощью добавления NaCl). Было также определено, что в области температур 30–80 °С и при pH = 6 скорость насыщения смолы золотом (I) растет ($E_a = 16,5$ кДж/моль), в то время как равновесие насыщения слабо экзотермично. При изучении влияния интенсивности перемешивания на показатели сорбции золота (I) сильноосновной смолой было определено, что сорбция лимитируется пленочной диффузией.

Это подтверждается данными, приведенными на рис. 21.20, где показан линейный рост начальной скорости насыщения (при различной интенсивности перемешивания) с увеличением концентрации золота в цианидном растворе от 0,08 до 100 мг/дм³ (наклон линии определяет первый порядок этой зависимости).

Воздействие интенсивности перемешивания на начальную скорость сорбции при различных значениях pH и ионной силы цианидного раствора показано на рис. 21.21. Очевидно, что каждый из трех вариантов условий испытаний показал увеличение скорости сорбции, что также подтверждает существенный вклад пленочного диффузионного ограничения. Эта зависимость усиливается при росте значений pH и ионной силы раствора. Вместе с тем показано, что при увеличении интенсивности перемешивания возможен равноценный вклад в общую скорость сорбции как пленочной, так и внутридиффузионной массопередачи.

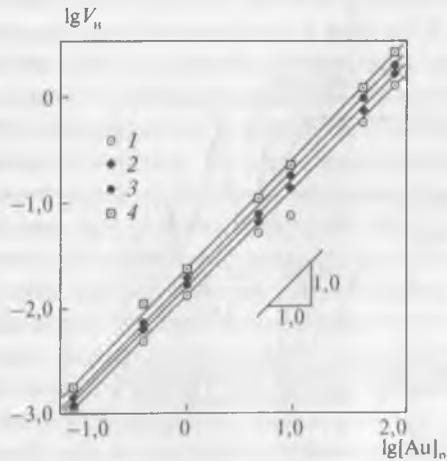


Рис. 21.20. Влияние концентрации золота в растворе на скорость насыщения смолы IRA-400 в начальный период [8] при скорости перемешивания, мин⁻¹: 1 — 500; 2 — 800; 3 — 1300; 4 — 2000. Размер зерен смолы 0,85–1,0 мм, pH = 6, ионная сила раствора — 0

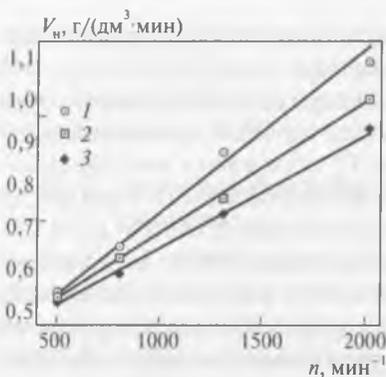


Рис. 21.21. Влияние интенсивности перемешивания на скорость насыщения (V_n) сильноосновной смолы IRA-400 в начальный период [8]:
 1 – pH = 6, ионная сила – 0 моль/дм³; 2 – pH = 6, ионная сила – 0,01 моль/дм³; 3 – pH = 2, ионная сила – 0,01 моль/дм³.
 $[\text{Au}]_p = 50 \text{ мг}/\text{дм}^3$, размер гранул смолы 0,85–1,0 мм

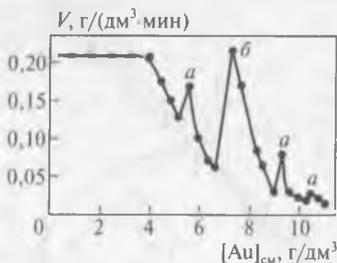


Рис. 21.22. Влияние насыщения слабоосновной смолы MG-1 на скорость сорбционного извлечения [8]:
 а – скорость после прерывания процесса на 24 ч; б – скорость после прерывания процесса на 72 ч.
 $[\text{Au}]_p = 10 \text{ мг}/\text{дм}^3$, pH = 7, размер гранул смолы 0,42–0,50 мм, ионная сила 0,01

При экспериментах со слабоосновной смолой А-7 показано, что скорость сорбции $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ в начальный период зависит от интенсивности перемешивания, что определяет ведущую роль массопередачи через диффузионный слой. Однако при приближении смолы к состоянию равновесия становится заметнее зависимость скорости сорбции от внутридиффузионного массопереноса. С использованием метода прерывания сорбции показано, что внутридиффузионная стадия является определяющей при достижении насыщения свыше $4 \text{ мг}/\text{дм}^3$, в то время как при более низких значениях главной становится пленочная массопередача (рис. 21.22). Для описания кинетики ионообменной адсорбции металлов обычно используют две наиболее простые модели [58]: диффузии в гомогенной частице (HPDM) и сжимающейся сферы (SPM).

В основе модели HPDM находится положение о противоположно направленной диффузии $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ из фазы раствора и хлорид-иона (в который обычно заряжена смола) из фазы смолы. Ион дигидроцианаурата диффундирует через водную пленку вокруг частицы сорбента, проходит через границу раздела между раствором и частицей сорбента, диффундирует в объем смолы и реагирует с половиной групп пиперазина на поверхности макропористой матрицы. Диффузия хлорид-иона происходит аналогичным образом, но в обратном порядке. Ионный обмен

в данном случае может быть достаточно строго описан уравнением Нернста – Планка применительно к противодиффузии двух веществ в квазигомогенной среде [27, 59, 60].

Если перенос ионов из бесконечного объема раствора в сферическую частицу адсорбента определяется внутренней диффузией, это может быть описано следующим уравнением:

$$-\ln(1 - X^2) = 2kt, \quad (21.16)$$

где k – константа скорости внутренней диффузии, $k = \pi^2 D_r / r_0^2$; X – степень достижения состояния равновесия; D_r – коэффициент диффузии в фазе смолы, $\text{м}^2/\text{с}$; r_0 – радиус зерна смолы.

В случае, если общая скорость процесса адсорбции лимитируется скоростью диффузии в пленке, кинетическое уравнение имеет вид:

$$-\ln(1 - X) = k_1 t, \quad (21.17)$$

где k – константа скорости диффузии в пленке, $k_1 = 3DC/r_0 C_r$; D – коэффициент диффузии в фазе раствора, $\text{м}^2/\text{с}$; C – общая концентрация обменивающихся веществ, $\text{моль}/\text{дм}^3$; C_r – общая концентрация обменивающихся веществ в составе адсорбента, $\text{моль}/\text{дм}^3$.

Когда пористость относительно мала и полимерный адсорбент является практически непроницаемым для жидкого реагента, реакция адсорбции может быть описана моделью сжимающейся сферы. Кинетическая концепция этого механизма адсорбции может быть выражена, исходя из концентрационного профиля жидкого реагента, содержащего противоион A , перемещающегося в сферическую гранулу частично насыщенного ионнообменника. По мере распространения фронта реакции в объем гранулы адсорбента материальный баланс противоиона A соответствует уравнению диффузии Фика (в сферических координатах). Выражение для скорости адсорбции в соответствии с моделью сжимающейся сферы пригодно для веществ с высоким сродством к смоле, следствием чего является необратимость процесса. В частности, эта модель является пригодной для описания кинетики сорбции $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ смолой PS-PIP вследствие высокой энергии связывания этого комплекса [58].

Модель сжимающейся сферы и ее вариации широко используются для описания кинетики реакций, сопровождающих взаимодействие твердое – жидкость, часть этих моделей разработана применительно к смолам или полимерам [45, 57, 61–65].

Рассмотрим сферическую гранулу анионообменной смолы радиусом R , находящуюся в контакте с внешним раствором, содержащим



Рис. 21.23. Схема, характеризующая перемещение зоны реакции в сферической грануле ионообменной смолы [66]:

C_A – поверхностная концентрация; R – толщина пленки; r – радиус зоны реагирования; r_c – радиус непрореагировавшего ядра

анион A с концентрацией C_A , которая принята за постоянную величину (рис. 21.23) [66]. С началом ионообменной реакции на поверхности непрореагировавшей части сферы образуется слой адсорбированного анионного комплекса. Так как этот слой является пористым, реакция может распространяться за счет диффузии аниона A через слой. Этот процесс условно изображен на рис. 21.23, откуда видно, что движущей силой диффузионного переноса является наличие градиента

концентраций от C_A до нуля.

Уравнение (21.18) характеризует массопередачу в рамках модели сжимающейся сферы для случая, когда скорость процесса определяется внутренней диффузией [55, 67]:

$$[1 + 2(1 - \alpha) - 3(1 - \alpha)^{2/3}] = (6nDC_A / \rho_B r^2)t, \quad (21.18)$$

где D – коэффициент эффективной диффузии аниона A через пористый реакционный слой, $\text{см}^2/\text{с}$; ρ_B – емкость смолы, $\text{ммоль}/\text{г}$; α – отношение измеренной емкости смолы к максимальной; n – количество центров смолы, занятых адсорбированным анионом A ; r – радиус слоя. Значения D при сорбции $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ смолами Нотрен и ТЕА-ВЕ составили $(2,0-2,2) \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$.

Уравнение (21.18) действительно для систем, в которых наблюдается быстрая химическая реакция, пренебрежимо малое сопротивление диффузии в нернстовском слое, внешний раствор имеет постоянный состав, а гранулы ионообменной смолы имеют постоянный размер и сферическую геометрию. Модель сжимающейся сферы также определяет лимитирование скорости процесса пленочной диффузией в растворах с низкой концентрацией извлекаемого аниона. В этом случае степень приближения к равновесию α проявляет линейную зави-

симность от времени, так как диффузионный слой Нернста и концентрация внешнего раствора являются константами:

$$\alpha = (3nK_m C_A / \rho_B r) t, \quad (21.19)$$

где K_m — коэффициент массопередачи, отличающийся для каждого комплекса, см/с [67].

Это уравнение также справедливо только тогда, когда концентрация комплексного аниона во внешнем растворе постоянна, гранулы смолы имеют сферическую форму и постоянный размер. Значения K_m при сорбции $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ смолами Нотрен и ТЕА-ВЕ составили $4,1 \cdot 10^{-7}$ и $5,1 \cdot 10^{-7}$ м/с соответственно.

Показано, что начальные скорости адсорбции цианидных комплексов золота (I), серебра (I) и никеля (II) на двух смолах (Нотрен и ТЕА-ВЕ) контролируются пленочной диффузией [57], при этом золото и серебро адсорбируются значительно быстрее никеля вследствие больших значений коэффициентов диффузии. При увеличении толщины диффузионного слоя, в котором происходит реагирование, общая скорость адсорбции начинает определяться внутренней диффузией.

Применительно к адсорбции ауроианида в рамках модели сжимающейся сферы рассмотрены три варианта [27, 58–60]:

– скорость взаимодействия определяется медленной пленочной диффузией:

$$X = 3C_{A_0} K_{mA} / a r_0 C_{s_0}, \quad (21.20)$$

где C_{A_0} — концентрация вещества A во внешнем растворе, моль/дм³; C_{s_0} — концентрация твердого реагента в непрореагировавшем ядре гранулы; K_{mA} — коэффициент массопередачи вещества A через жидкую пленку, м/с; a — коэффициент стехиометрии;

– скорость определяется медленной диффузией через реагирующий слой:

$$[3 - 3(1 - X)^{2/3} - 2X] = 6D_{c,r} C_{A_0} t / a r_0^2 C_{s_0}, \quad (21.21)$$

где $D_{c,r}$ — коэффициент диффузии в твердой фазе, м²/с;

– скорость определяется медленной химической реакцией:

$$[1 - (1 - X)^{1/3}] = k_s C_{A_0} t / r_0, \quad (21.22)$$

где k_s — константа поверхностной химической реакции, м/с.

При извлечении $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ смолой PS-PIP из растворов с концентрацией золота 10–40 мг/дм³ были проверены различные кинетиче-

17. Пунишко А. А., Ласкорин Б. Н. // Цветная металлургия. 1975. № 3. С. 21–24.
18. Дементьев В. Е., Пунишко А. А., Головных Н. В., Завьялова Л. Л. Гидрометаллургия золота / под ред. Б. Н. Ласкорина. – М. : Наука, 1980. С. 102–109.
19. Ласкорин Б. Н., Вялков В. И., Доброскокин В. В. Гидрометаллургия золота / под ред. Б. Н. Ласкорина. – М. : Наука, 1980. С. 76–87.
20. Пунишко А. А., Дементьев В. Е. // Цветные металлы. 2001. № 5. С. 11–14.
21. Green B., Kotze M., Wyethe J. // J. Metals. 2002. Vol. 54, N 10. P. 37–43.
22. Kotze M., Green B., Mackenzie J., Virnig M. Advances in gold ore processing / ed. M. Adams. – Amsterdam : Elsevier, 2005. P. 603–635.
23. Faurie J. // Mining Weekly. 2009. Oct. 02.
24. Crooks W., Kyser E., Walter S. // Westinghouse Savannah River Comp. 2000. March 10. Tech. Rep. 99-00317. – 58 p.
25. Van Deventer J., Wyethe J., Kotze M., Shannon J. // SAIMM J. 2000. July/Aug. P. 221–227.
26. Smith R., Martell A. Critical stability constants. Inorganic complexes. – New York : Plenum Press, 1976. Vol. 4. – 257 p.
27. Лебедев К. Б., Казанцев Е. И., Розманов В. М. и др. Иониты в цветной металлургии. – М. : Металлургия, 1975. – 352 с.
28. Ласкорин Б. Н., Садовникова Г. И., Петрова Л. Н., Федоров В. Д. // Журн. прикл. химии. 1977. № 8. С. 1794–1798.
29. Green B. // React. Polym. 1988. Vol. 8. P. 221–228.
30. Schweltnus A., Green B. Ion exchange for industry / ed. M. Streat. – London : Ellis Horwood, 1988. P. 207–218.
31. Schweltnus A., Green B. // React. Polym. 1990. Vol. 12. P. 167–176.
32. Fawell P., Vernon C., Klauber C., Linge H. // React. Polym. 1992. Vol. 18. P. 47–55, 57–65.
33. Vernon C., Fawell P., Klauber C. // React. Polym. 1992. Vol. 18. P. 35–45.
34. Hodgkin J., Eibl R. // React. Polym. 1988. Vol. 9. P. 285–291.
35. Warshawsky A., Kahana N., Kampel V. et al. // Macromol. Mater. Eng. 2001. Vol. 286. P. 285–295.
36. Kordosky G., Kotze M., Mackenzie J., Virnig M. // Proc. 18th Int. Minerals Processing Congr. – Sydney, 1993. P. 1195–1203.
37. Harris W., Stahlbush J., Pike W., Stevens R. // React. Polym. 1992. Vol. 17. P. 21–27.
38. Virnig M., Wolfe G. // Proc. Int. Solvent Extraction Conf. «ISEC 96». Vol. 1. – Melbourne, 1996. P. 311–316.
39. Warshawsky A., Kahana N., Kampel V. et al. // Macromol. Mater. Eng. 2000. Vol. 283. P. 103–114.

40. Gray A., Hughes T., Abols J. // Proc. Int. Conf. «Extractive metallurgy operators». — Brisbane, 7–8 Nov. 2005. — 6 p.
41. Aveston J., Everest D., Wells R. // J. Chem. Soc. 1958. P. 231–239.
42. Плаксин И. Н., Бейлин А. Ю. // ДАН СССР. 1962. Т. 145, № 3. С. 621–623.
43. Riveros P., Cooper W. // Proc. Int. Symp. «Gold Metallurgy» / ed. R. Salter, D. Wyslouzil, G. McDonald. — Winnipeg: Pergamon Press, 1987. P. 379–393.
44. Даймонд Р., Уитней Д. Ионный обмен : пер. с англ. — М. : Мир, 1968. С. 187–212.
45. Riveros P. // Hydrometallurgy. 1993. Vol. 33. P. 43–58.
46. Green B., Ashurst K., Chantson T. // Proc. Gold Forum «Technology and Practices (World Gold'89)» / ed. R. Bhappu, R. Harden. — Reno : SME, AusIMM, 1989. P. 341–353.
47. Burstall F., Wells R. Ion exchange and its applications. — London : Soc. Chem. Ind., 1955. P. 83–87.
48. Котляр Ю. А., Меретуков М. А., Стрижко Л. С. Металлургия благородных металлов. Т. 1. — М. : Руда и Металлы, 2005. — 431 с.
49. Davison I., Rida A. // Trans. Inst. Min. Met. 1960/1961. Vol. 70. P. 737–739.
50. Pat. 2810638 US. Method of eluting absorbed complex cyanides of gold and silver / Hazen W. ; publ. 22.10.1957.
51. Даванков А. Б., Лауффер В. М. // Журн. прикл. химии. 1956. Т. 29, № 7. С. 62–65.
52. Burstall F., Kember N., Forrest P., Wells R. // Ind. Eng. Chem. 1953. Vol. 45. P. 1648–1658.
53. Nakamoto K. Infrared spectra of inorganic and coordination compounds. Part A. Theory and applications in inorganic chemistry. 6th ed. — New York : Wiley Interscience, 2009. — 432 p.
54. Jones L., Penneman R. // J. Chem. Phys. 1954. Vol. 22. P. 965–970.
55. Hiskey J., Ette A. // Proc. Int. Symp. TMS-AIME / ed. D. Gaskell, J. Hager, J. Hoffmann. — Warrendale : TMS-AIME, 1986. P. 295–310.
56. Holl W., Franzberb M., Horst J., Eberle S. Ion exchange and solvent extraction / ed. J. Marinsky, Y. Marcus. — New York : Marcel Dekker, 1993. Vol. 11. P. 151–162.
57. Dicoski G., Gahan L., Lawson P., Rideout J. // Hydrometallurgy. 2000. Vol. 56. P. 323–336.
58. Cortina J., Warshawsky A., Kahana N. et al. // React. Funct. Polym. 2003. Vol. 54. P. 25–35.
59. Schmuckler G., Goldstein S. Ion exchange and solvent extraction / ed. J. Marinsky, Y. Marcus. — New York : Marcel Dekker, 1977. Vol. 7. Ch. 1.
60. Gonzalez-Luque S., Streat M. // Hydrometallurgy. 1983. Vol. 11. P. 227–245.
61. Kim C. // Drug Dev. Ind. Pharm. 1996. Vol. 22. P. 307–311.

62. Somers W., Smolders A., Beverloo W. et al. // *Bioseparation*. 1994. Vol. 4. P. 285–298.
63. Lewandowski Z., Roe F. // *Biotechnol. Bioeng.* 1994. Vol. 43. P. 186–187.
64. Bandari V., Juvekar V., Patwardhan S. // *Sep. Sci. Technol.* 1992. Vol. 27. P. 1043–1064.
65. Gehrke S., Agrawal G., Yang M. // *Proc. ACS Symp. Ser. «Polyelectrolyte gels»* / ed. R. Harland, R. Prudhomme. 1992. Vol. 480. P. 211–237.
66. Nativ M., Goldstein S., Schmuckler G. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1975. Vol. 37. P. 1951–1956.
67. Riveros P., Cooper W. // *Solvent Extr. Ion Exch.* 1988. Vol. 6. P. 479–503.
68. Mauthoor M., Bryson A., Young B. // *Hydrometallurgy*. 1992. Vol. 31. P. 277–290.
69. Young B., Bryson A., Glover M. // *Ibid.* 1991. Vol. 29. P. 151–162.
70. Ahmed F., Young B., Bryson A. // *Ibid.* 1992. Vol. 30. P. 257–275.

Глава 22. Структура и свойства активных углей

Необычность ряда свойств углерода, которые сказываются и на свойствах активных углей, определяется двумя причинами: легкостью образования углерода из его природных соединений и сложностью его кристаллизации (последнее проявляется в очень высокой температуре плавления графита).

Следствием этого является то обстоятельство, что при синтезе ряда углеродных продуктов их свойства будут в большей степени определяться составом исходного сырья, а также методом получения, чем свойствами графита. Это касается как размера пор и удельной поверхности, так и химического состава продуктов синтеза.

Использование различного исходного сырья и способов его переработки приводит к получению активированных материалов (активных углей) с различными свойствами. В качестве сырья для активирования используют: кости, торф, фруктовые косточки, битуминозные и бурые угли, кокосовую и ореховую скорлупу, отходы нефтепереработки и целлюлозной промышленности, дерево, сахар, шламы некоторых сточных вод и др.

Активирование сырья реализуется либо термически, либо химически. В первом случае исходный материал подвергают специальной термической обработке; в результате образуются многочисленные поры, щели и трещины, т. е. резко увеличивается площадь удельной поверхности сорбента. Процесс термообработки состоит из двух последовательных стадий: обугливания (карбонизации) и окисления (активирования).

Обугливание проводят в отсутствие воздуха при температуре, не превышающей 600 °С, тогда как активирование — в окислительной атмосфере при температуре 800–1100 °С в присутствии водяного пара, воздуха, диоксида углерода или их смесей [1]. На второй стадии синтеза на поверхности образуются функциональные группы, играющие главную роль в процессах селективной сорбции металлов.

При карбонизации в структуре углей происходит полимеризация и вне зависимости от того, содержит исходный материал длинноцепочечные алифатические или ароматические молекулы, образуются композиции, состоящие из плоских слоев конденсированных молекул

в виде бензольных колец (гексагонов). Эти слои при соответствующей температуре затем «сшиваются» между собой за счет образования связей углерод – углерод, в результате возникает твердая пространственная структура.

В состав органической части карбонизованного продукта входят гетероатомы – водород, кислород, азот, сера и др. [2]. Эти элементы могут «наследоваться» от исходного сырья и оставаться в угле в результате неполной карбонизации или химически связываться с поверхностью при активировании. Элементный анализ активных углей показал наличие в их структуре химически связанных с углеродом, %: 0,7–1 водорода; 4,7–5,3 кислорода; 0,3–0,6 азота.

Кроме того, уголь содержит золу (минеральную аморфную часть), которая даже в небольших количествах может оказывать влияние на адсорбционные свойства, так как состав золы и композиции с ее участием изменяются в зависимости от «предыстории» угля [3].

Таким образом, за исключением образцов, подвергающихся специальной обработке, используемые в промышленной практике материалы содержат переменное количество примесей, влияющих на свойства углеродных материалов (в частности, сорбентов).

Поэтому применительно к гидрометаллургии золота можно ожидать, что поведение активных углей будет менее предсказуемым или, по крайней мере, менее объяснимым, чем поведение синтетических ионообменных смол [4].

Существуют многочисленные промежуточные формы углерода, которые не соответствуют обычным представлениям об аллотропных формах и дисперсных структурах и характеризуются широким диапазоном неравновесных свойств: физико-химических, электрофизических, оптических, тепловых и др. [5].

Изменение этих свойств зависит от атомного строения (а не от элементного состава, что свойственно для многокомпонентных систем). Крайние члены ряда переходных форм углерода (алмаз – графит) обладают буквально противоположными свойствами. В отличие от этих крайних «простых» форм множество полимерных образований углерода, получаемых карбонизацией органических веществ, содержат атомы разных модификаций и являются «переходными» формами углерода. Изменение свойств этих переходных форм может быть качественно объяснено их зависимостью от состава смеси атомов по аналогии с классической диаграммой состояния в координатах состав – свойство. При этом атомы различных валентных модификаций рассматриваются в качестве отдельных компонентов, каждый из

которых определяет характерный тип связи в структуре углеродного вещества (гибридизации sp^3 , sp^2 и $(sp^2)_{ар}$)¹ [1]. Эти атомные компоненты вносят вклад в свойства углеродного вещества, зависящий от их относительного содержания.

В твердом остатке карбонизации (коксе), постепенно обогащаемом углеродом, возникает структура, соответствующая наименьшему запасу свободной энергии системы. Это условие реализуется при образовании полимерного углеродного каркаса, состоящего из конденсированных ароматизированных слоев (ядерная часть структуры) и связывающих боковых цепочек (периферийная часть). Соотношение между ядерной и периферийной частями зависит от природы исходного вещества, а также от условий термообработки. Конденсированные слои (базальные плоскости) имеют более высокую термодинамическую устойчивость за счет более плотной упаковки и симметрии расположения атомов.

Схематичное изображение базальной плоскости активного угля приведено на рис. 22.1, где показано концентрирование образовавшихся функциональных групп, неспаренных σ -электронов и делокализованных π -электронов на краях плоскости [6].

Химическое активирование применяют к некарбонизованным исходным материалам – торфу и древесным опилкам. Превращение такого сырья в активный уголь происходит под воздействием дегидратирующих веществ (растворов хлорида цинка, фосфорной или серной кислот) при повышенных температурах (обычно не выше 650 °С). В этом случае стадии карбонизации и активирования реализуются одновременно.

При обжиге импрегнированные реагенты дегидратируют сырье; в результате происходят ароматизация углеродного скелета и образования пористой структуры и развитой поверхности. Структуры актив-

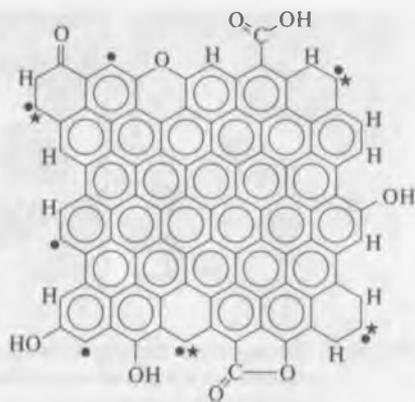


Рис. 22.1. Схема строения базальной плоскости [6]:

- — неспаренные σ -электроны;
- ★ — делокализованные π -электроны; ● ★ — спаренные электроны

¹ Индекс ар – ароматическая.

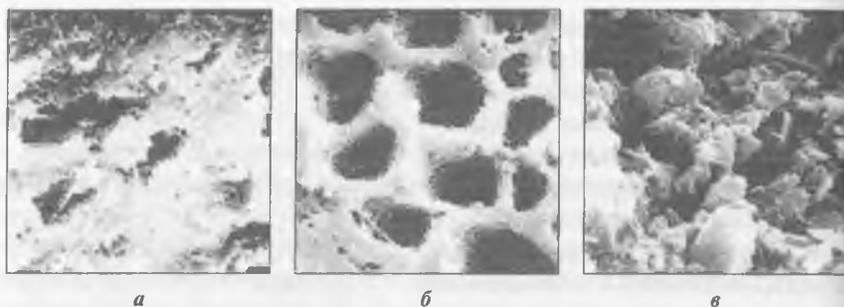


Рис. 22.2. Поровая структура активных углей на основе кокосовой скорлупы после карбонизации (а) и термического активирования (б) и угля «Норит» после химического активирования торфа (в)

ных углей, образовавшиеся в результате термической и химической обработок, показаны на рис. 22.2 [7].

В первые десятилетия XX в. активный уголь принимали за аморфную разновидность углерода. Хотя электронные микрофотографии позволяют различать рыхлую структуру, состоящую из мельчайших углеродных частиц, только рентгеноструктурный анализ впервые показал, что эти частицы представляют собой кристаллиты размерами 1–3 нм. Поэтому в настоящее время активный уголь относят к группе микрокристаллических разновидностей углерода. Кристаллит графита содержит слои конденсированных шестигранников, удерживаемых на расстоянии друг от друга (~0,335 нм) слабыми силами Ван-дер-Ваальса. Длина связи углерод – углерод внутри каждого слоя составляет 0,1415 нм. Три из четырех электронов, принадлежащих углероду, образуют обычные ковалентные связи с соседними атомами, в то время как четвертый электрон находится в состоянии резонанса между несколькими валентными связями структуры. Это дает каждой связи углерод – углерод характер одной трети двойной связи. Углеродные слои расположены таким образом, что половина атомов каждого слоя находится над центром шестиугольников в слое, находящемся ниже его (рис. 22.3, а) [8], причем порядок упаковки выражается чередованием слоев *ababab*. Эта последовательность означает, что по отношению к некоторой фиксированной оси *c* третий слой будет иметь точно такое же расположение атомов, что и первый, и т. д. Подобная идеализированная структура соответствует гексагональной структуре с четырьмя атомами в элементарной ячейке.

Вторая идеализированная ромбоэдрическая решетка характеризуется такими же слоями плоских шестигранных сеток [8], однако каж-

дый третий слой находится в таком отношении ко второму, в каком второй относится к первому. Поэтому вдоль оси c получается последовательность $abcabc$.

Относительное содержание второй модификации графита может изменяться при механической и химической обработках, указывая на то, что эти изменения получаются за счет смещения слоев углеродной сетки друг относительно друга. Обработка горячими крепкими кислотами также приводит к

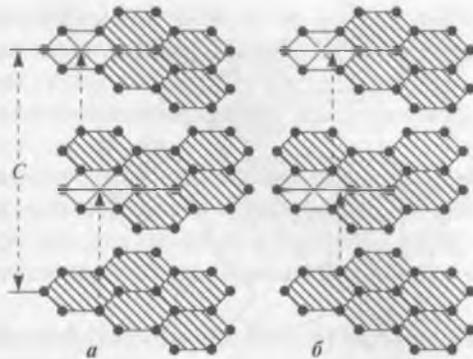


Рис. 22.3. Структура графитовых слоев:
 а — упорядоченная структура в графите; б — неупорядоченная структура в микрокристаллическом активном угле

перестройке атомных слоев и подавлению структуры, соответствующей последовательности abc , с образованием гексагональной модификации.

В связи с этим можно принять, что слово «графит» означает углерод, в котором атомы располагаются слоями, ориентированными по отношению друг к другу по типам упаковок ab или abc .

Однако в активных углях, характеризующихся наличием дефектной структуры, атомные слои беспорядочно сдвинуты друг относительно друга и не совпадают в направлении, перпендикулярном плоскости слоев (см. рис. 22.3, б) [8]. Расстояние между слоями больше, чем у графита (0,335 нм), и составляет от 0,344 до 0,365 нм. Диаметр заключенного в одной плоскости «строительного» элемента составляет 2–2,5 нм, а иногда и больше. Высота пачки слоев — 1–1,3 нм. Таким образом, графитовые кристаллиты в активном угле содержат 3–4 параллельных углеродных слоя. Такой углерод, состоящий из гексагональных сеток, в котором сохраняется параллельность слоев, но нарушен порядок в последовательности их укладки, называют углеродом с неправильной упаковкой или турбостратным (*turbostratic*) — рис. 22.4 [9]. Эта неупорядоченность определяет наличие дефектов кристаллической решетки, а также возникновение ненасыщенных химических связей и делокализованных электронов на периферии «пакета» слоев (см. рис. 22.1).

Кроме графитовых кристаллитов активные угли содержат аморфный углерод. Неоднородная масса, состоящая из кристаллитов гра-



Рис. 22.4. Схематичное изображение дезорганизованной («турбостратной») микроструктуры угля:
1 – базальные плоскости (графены);
2 – кольцевые молекулы (гексагоны)

фита и аморфного углерода, обуславливает образование пористой структуры активных углей. Поры с условными диаметрами до 0,4 нм считают субмикропорами, в интервале 0,4–2 нм – микропорами, 2–50 нм – мезопорами, а больше 50 нм – макропорами.

Физические свойства и адсорбционные характеристики термически активированного угля на основе коксовой скорлупы, обычно используемого для извлечения золота, приведены ниже [10]:

Физические свойства

Плотность твердой основы, г/см ³	1,8–2,1
Объемная плотность, г/см ³	0,48–0,54
Объем пор, см ³ /г	0,70–0,80
Прочность (ASTM), %	97–99
Размер частиц, мм	1,18–2,36
Зольность, %	2–5
Влажность, %	1–4

Адсорбционные характеристики

Площадь поверхности (БЭТ – N ₂), м ² /г	800–1200
Йодное число, мг/г	1000–1150
Число по ССl ₄ , %	60–70
Бензолное число, %	36–40

Адсорбционные характеристики активного угля определяются его составом и характерными особенностями пористой структуры. Нарушения в элементарной микрокристаллической ячейке за счет, например, несовершенства графитовых слоев, изменяют вид электронных облаков в атомной структуре углерода. В результате образуются неспаренные электроны, что определяет адсорбционную способность активного угля, особенно в отношении полярных и способных поляризоваться соединений. Другой вид нарушений в структуре вызывается наличием гетероатомов.

Состояние поверхности угля нельзя считать определенным, в частности, на нем невозможно выделить группы, подобные элементарной

ячейке синтетической ионообменной смолы. Вследствие свойств угля, определяемых наличием делокализованных π -электронов, поведение поверхностных функциональных групп является иным, чем у аналогичных групп, закрепленных на непроводящей основе (как у синтетических смол).

Адсорбция на активных углях определяется дисбалансом сил, связанных с углеродными атомами на поверхности пористой структуры. В результате устранения этого дисбаланса различные вещества адсорбируются из водной фазы, притягиваются к поверхности сорбента и удерживаются ею.

Химия поверхности активных углей существенно зависит от наличия гетероатомов, в основном в составе поверхностных кислородсодержащих групп. Эти группы определяют заряд поверхности, ее гидрофобность (гидрофильность) и электронную плотность на активных участках. При погружении активного угля в водный раствор на его поверхности формируется заряд за счет диссоциации поверхностных групп или адсорбции ионов из раствора. Наличие в активном угле минеральной (аморфной) части, с одной стороны, оказывает отрицательный эффект на адсорбцию из-за блокирования части порового пространства, а с другой — положительный, вследствие гидрофильной природы неорганических оксидов; это облегчает проникновение водного раствора в поры угля.

На поверхности активных углей существуют два вида групп, способных к ионизации в водном растворе, — кислые S_A и основные S_B [1]:



Плотность поверхностного заряда q (заряд на единицу площади) пропорциональна разнице между количеством S_B^+ - и S_A^- -групп. Таким образом, эти реакции указывают на то, что при высоких значениях pH поверхность угля будет заряжена отрицательно, а при низких — положительно. При некотором промежуточном pH $S_B^+ = S_A^-$, что соответствует точке нулевого заряда.

Активный уголь может функционировать как обычный адсорбент (подобно синтетическим полимерным сорбентам), так как молекулярные соединения могут физически адсорбироваться на развитой внутренней поверхности угля и удерживаться там силами типа вандерваальсовых. Уголь может также действовать как восстановитель или в присутствии избытка кислорода — как катализатор окисления.

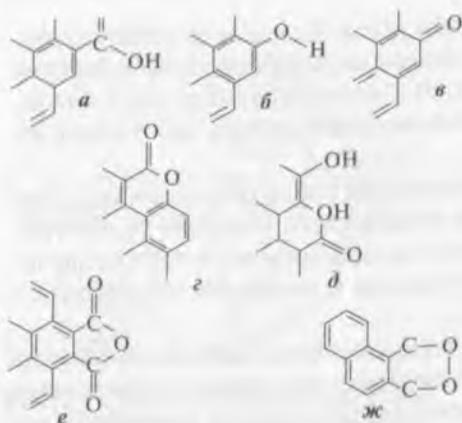


Рис. 22.5. Структура некоторых поверхностных оксидов, предположительно присутствующих на поверхности активного угля:
a – карбоксильная группа; *б* – фенольный гидроксил; *в* – карбонильные группы хинонового типа; *г* – нормальная лактоновая группа; *д* – лактоновая группа; *е* – ангидрид карбоксильной кислоты; *ж* – пероксид циклического типа

Другим важным свойством угля является каталитическая активность. Процесс адсорбции может активироваться одним из реагентов вследствие электронного взаимодействия с поверхностью угля, которое изменяет распределение электронов внутри молекулы либо ориентирует ее в положении, наиболее выгодном для реакции.

Высокий уровень несовершенства структуры активных углей обуславливает возможность протекания различных реакций с участием углерода, в результате поверхность угля содержит разнообразные органические функциональные группы (в основном кислородные), расположенные на краях графитоподобных слоев. Точная идентификация этих поверхностных

оксидов не проведена, в термически активированных углях допускается наличие таких группировок, как карбоксильные, фенол-гидроксильные, хинон-карбонильные, лактоновые, циклические пероксиды, ангидриды карбоксильной кислоты (рис. 22.5).

Нагревание угля на воздухе до температур несколько ниже температуры воспламенения приводит к образованию кислых кислородных поверхностных соединений, главными из которых являются карбоксильные, лактоновые и фенольные. Если же к нагретому до высокой температуры углю, подвергнутому дегазации и охлажденному в инертной атмосфере, подвести воздух, имеющий комнатную температуру, образуются основные поверхностные оксиды [1].

Определено, что максимально возможное количество основных групп меньше числа кислых; обе эти группы сосуществуют на поверхности активного угля. «Кислые» угли, активированные при низких (<500 °С) температурах, способны снижать рН при контакте с дистиллированной водой; в нейтральной и щелочной областях они имеют отрицательный дзета-потенциал, а их поверхность гидрофильна.

«Основные» угли не являются в действительности основными в кислотно-щелочном смысле, так как они взаимодействуют с кислыми растворами по схеме специфической адсорбции анионов, однако они способны повышать рН нейтральных и кислых растворов; характеризуются положительным дзета-потенциалом и меньшей гидрофильностью.

Угли с преобладающим количеством кислых функциональных групп называют *L*-углями, а с преобладанием основных групп — *H*-углями.

Химия поверхности углей в значительной степени зависит от наличия гетероатомов, либо «встроенных» в объем, либо сконцентрированных на краях турбостратных графитовых слоев. Гетероатомы (водород, кислород, азот, галогены, сера и др.) образуют устойчивые поверхностные соединения нестехиометрического состава. Полярность этих функциональных групп сильно зависит от характера окружающих химических структур. В результате группы на поверхности активных углей отличаются от таких же групп в составе обычных органических молекул; более того, на поверхности нет даже двух групп, проявляющих одинаковые свойства [11].

Указанием на то, что основность поверхности угля в значительной степени определяется наличием участков, «обогащенных» электронами, является уменьшение энтальпии нейтрализации основных центров при увеличении содержания поверхностного кислорода (рис. 22.6), в то время как при нейтрализации кислых центров энтальпия увеличивается [12]. Эти результаты показывают, что поверхностные кислородсодержащие комплексы уменьшают электронную плотность на графеновых слоях и, соответственно, уменьшают основность поверхности угля. Это будет определять дисперсионное взаимодействие между поверхностью угля и адсорбируемыми молекулами. Так, например, карбоксильные группы, фиксированные на краях графеновых слоев, способны присоединять электроны, в то время как фенольные группы — отдавать [13].

В промышленной гидрометаллургии золота и при экспериментах, касающихся угольной сорбции этого металла из растворов и пульп, наиболее часто используют сорбенты,

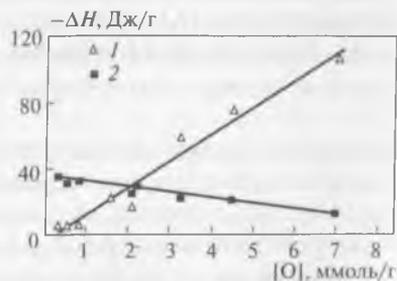


Рис. 22.6. Изменение энтальпии нейтрализации для NaOH (1) и HCl (2) в зависимости от содержания кислорода на поверхности угля

выпускаемые такими фирмами, как «Норит» (Голландия, RO 3515, RO 3520), «Калгон Карбон» (США, «Фильтрасорб»), «Мид Вествако» (США, «Нучар»), «Куларэй», «Такеда Кемикл» и «Футamura» (Япония, GWH, GWK, Тэйко CW 612 и др.), «Пика» (Франция и США, G 209, G 210 AS), «Кака» (Франция, «Антикарбон») [1, 4].

Библиографический список

1. *Кинле Х., Бадер Э.* Активные угли и их промышленное применение : пер. с нем. — Л. : Химия, 1984. — 216 с.
2. *Ван-дер-Плас Т.* Строение и свойства адсорбентов и катализаторов : пер. с англ. / под ред. Б. Линсена. — М. : Мир, 1973. С. 436–481.
3. *Kipling J.* // *Quart. Revs. Chem. Soc. London.* 1956. Vol. 10. P. 1–11.
4. *Меретуков М. А.* Активные угли и цианистый процесс. — М. : Руда и Металлы, 2007. — 288 с.
5. *Касаточкин В. И.* Структурная химия углерода и углей. — М. : Наука, 1969. С. 235–248.
6. *Laszlo K., Josepovits K., Tombacz E.* // *Anal. Sci.* 2001. Vol. 17. Suppl. P. i1741–i1744.
7. *Water Quality and Treatment. A Handbook of Public Water Supplies.* — New York : McGraw Hill, 1971. P. 439.
8. *Уббелоде А., Льюис Ф.* Графит и его кристаллические соединения : пер. с англ. — М. : Мир, 1965. — 256 с.
9. *Stoekli H.* // *Carbon.* 1990. Vol. 28. P. 1–6.
10. *Nicol D.* // *SAIMM J.* 1979. Vol. 79. P. 497–502.
11. *Leon C., Radovic L.* Chemistry and physics of carbon / ed. P. Thrower. — New York : Marcel Dekker, 1994. Vol. 24. P. 213.
12. *Lopez-Ramon M., Stoekli F., Moreno-Castilla C., Carrasco-Marin F.* // *Carbon.* 1999. Vol. 37. P. 1215–1221.
13. *Coughlin R., Ezra F.* // *Environ. Sci. Technol.* 1968. Vol. 2. P. 291–297.

Глава 23. Адсорбция цианидного комплекса золота активными углями

23.1. О механизме адсорбции

Уголь обычно плохо сорбирует небольшие неорганические катионы типа Ni^{2+} , небольшие анионы типа Cl^- , а также органические соединения, несущие заряд. Поэтому, когда существенные количества отрицательно заряженных неорганических комплексов насыщают уголь из водных растворов, как это происходит с $[\text{AuCl}_4]^-$ и $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, напрашивается вывод о специфичности адсорбции такого рода.

На ранней стадии развития сорбционного процесса уголь получали простым нагревом дерева до «красного каления», затем продукт охлаждали в воде и размалывали. Полученный уголь имел слабо развитые поверхность и пористость, а также малую емкость по золоту, что сказалось на объективности выводов о механизме адсорбции.

Несмотря на многочисленность исследований, посвященных изучению механизма сорбции золота активным углем, до сих пор многое остается неясным или вызывает споры. Эти различия во мнениях во многом обусловлены тем, что активные угли отличаются редким разнообразием свойств и являются объектами, к которым трудно применять такие информативные методы, как ИК-спектроскопия и рентгеновская дифракция. Поэтому, в частности, до сих пор надежно не идентифицированы поверхностные органические кислородсодержащие функциональные группы, которые образуются в процессе активирования.

Другой сложностью является то обстоятельство, что исследования проводили и проводят на углях, полученных при различных условиях активирования из самого разнообразного исходного сырья. Это тем более важно, если учесть, что механизм сорбции ионов $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ может изменяться в зависимости от типа угля и условий эксперимента.

Уже в начале XX в. отмечено, что уголь способен не только восстанавливать золото из кислых хлоридных растворов, но и адсорбировать его из цианидных растворов. Это подтверждалось, в частности, соответствием распределения золота между фазами уравнению адсорбционной

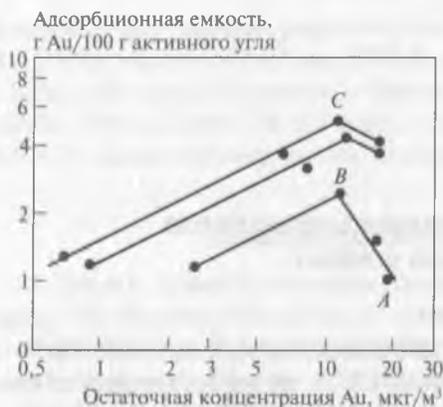


Рис. 23.1. Изотермы Фрейндлиха для адсорбции иона $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ на активных углях, условно обозначенных как А, В и С [1]

изотермы Фрейндлиха (рис. 23.1). Так как это уравнение хорошо «работает» в широком диапазоне концентраций, в настоящее время его используют для оценки и сравнения свойств углей в качестве международного стандарта.

Более 100 лет прошло с того момента, когда в 1913 г. Грин опубликовал первые данные, посвященные исследованию механизма адсорбции цианидного комплекса золота [1]. С тех пор предпринимались многократные попытки внести ясность в этот вопрос, однако значительного успеха нет. Это объясняется, во-

первых, сложностью структуры и свойств угля, во-вторых, отсутствием до недавнего времени надежных и информативных методов прямого изучения существа процессов, происходящих при адсорбции золота¹.

Вместе с тем отсутствие данных о механизме сорбции золота не мешало реализации промышленного использования процесса — во всем мире действует более 200 заводов и установок, потребляющих ~350 тыс. т угля в год [3]; таким образом, практика в данном случае опередила теорию.

На основе обзорных работ [4–6], а также более поздних исследований [7–15] предложенные механизмы сорбции золота из цианидных растворов можно свести к одной из следующих разновидностей.

1. Поглощение в виде ионной пары или нейтральной молекулы за счет адсорбции на развитой внутренней поверхности угля или за счет осаждения в порах комплексного соединения с металлом, «поставляемым» из раствора или содержащимся в «зольной» части угля (такими металлами могут быть Са, Na, К и др.).

2. Химическое разложение ионов $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ до нерастворимого простого цианида $[\text{AuCN}]_\infty$, который остается в порах угля.

3. Частичное восстановление золотосодержащего комплекса до гипотетических соединений, содержащих атомы золота в двух формальных степенях окисления (0 и 1).

¹ История изучения механизма сорбции дицианаурата активными углями подробно изложена в монографии [2].

4. Восстановление ионов $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ или $[\text{AuCN}]_\infty$ до металла.

Представляется важным тот факт, что многочисленные исследователи — теоретики и практики, металлурги и химики в течение длительного времени часто получали противоречивые сведения о механизме адсорбции золота на активном угле. Так как эти сведения, как правило, основывались на экспериментах, методически построенных по принципу получения «стандартных» данных (степень извлечения, равновесные характеристики, скорость и ее константы, влияние температуры и др.), а полученные результаты и их объяснения различны, возможно, что этот путь, обычно приводивший к успеху на других объектах исследований, в данном случае не годится или может играть вспомогательную роль. Даже при исследованиях, проведенных с использованием прямого анализа поровой структуры активных углей (ИК-спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, мессбауэровская спектроскопия и др.), в одних случаях удавалось получать данные, подтверждающие, например, наличие в углях восстановленных форм золота [5], а в других — нет [7, 8].

Такое несовпадение получаемых результатов не случайно. Вероятно, что в ряде случаев исследователи использовали совершенно разные по свойствам материалы, объединяя их под названием «активный уголь». Вместе с тем значительные различия в структуре углей (в том числе атомной), обусловленные морфологией исходных углеродистых материалов, а также условиями карбонизации и активирования, могут сделать непредсказуемыми свойства одного или нескольких элементов (гранул, зерен и др.) полученного продукта синтеза. Возможно, что отдельные зерна активного угля или их небольшие группы могут проявлять идентичные свойства только случайно. В случае партий угля промышленного масштаба разница между отдельными зернами сглаживается и не играет существенной роли [16].

Из сказанного можно сделать вывод, что отсутствие обобщающей стандартизации при синтезе активных углей делает (в отличие от синтетических ионообменных смол) крайне трудным получение воспроизводимой корреляции состав — свойства, на основании которой выполняется большинство металлургических расчетов и прогнозов.

Главным свойством активного угля, определяющим его поведение, является неоднородность структуры, как физическая, так и химическая. Основные признаки неоднородности:

— наличие развитой пористости, характеризующейся набором пор разного размера и формы, причем этот набор может изменяться доста-

точно широко в зависимости от вида исходного сырья и условий синтеза. Некоторое представление о микропористой структуре активных углей можно получить, изучив рис. 22.4;

- наличие чередующихся проводящих и непроводящих зон;
- сосуществование различных атомных модификаций углерода [17, 18];
- переменное количество графитоподобных (базальных) плоскостей с различной площадью и формой поверхности, что приводит к количественным изменениям концентрации дефектов структуры и появлению на краях плоскостей свободных радикалов и электронов [17];
- переменное соотношение между поверхностными функциональными группами. Эти группы отличаются от аналогичных в составе обычных органических молекул; более того, на поверхности угля нет даже двух групп, проявляющих одинаковые свойства [19];
- наличие поверхностных групп кислого и основного характера, что определяет сосуществование на поверхности угля положительно и отрицательно заряженных участков;
- переменное количество гетероатомов (кислорода, водорода, азота, серы и др.), а также «золы» (неорганической части угля), чье влияние на сорбцию золота изучено мало.

Сложность и разнообразие структур активных углей проявляется в необычности ряда их свойств. Среди них:

- многофункциональность;
- полупроводниковые свойства *p*-типа [17, 18];
- резкое изменение электропроводности при переходе от низко- к высокотемпературным углям;
- значительная роль массопереноса по стенкам микропор (внутрипоровая поверхностная диффузия) [6, 12] и др.

Под многофункциональностью понимается способность угля действовать не только как обычный сорбент, но и как ионо- и электронообменник [20], а также как восстановитель и катализатор окислительных реакций. Эти свойства активного угля могут проявляться совместно или по отдельности; в любом случае их наличие осложняет дешифровку экспериментальных результатов.

В качестве примера можно указать на необычный массоперенос золота из насыщенных гранул угля в ненасыщенные через тонкую разделительную пленку без диффузии через объем раствора (эффект назван контактным ионообменом) [13]. Этот перенос наблюдается даже в дистиллированной воде и при концентрации золота в растворе $< 0,1$ мг/дм³.

На существенное изменение свойств активного угля могут повлиять операции, сопутствующие пробоподготовке и анализу, в частно-

сти измельчение, облучение (нейтронное и в ультрафиолетовой области), обработка окисляющими реагентами и др. [6, 17].

Этот перечень дает основание предполагать, что поведение активного угля с точки зрения изучения механизма адсорбции может быть труднопредсказуемым. Существует мнение [6], что при сорбции золота из цианидного раствора может реализовываться несколько механизмов адсорбции одновременно. Возможно также, что уголь способен «включать» тот или иной механизм в зависимости от изменяющихся условий.

Можно суммировать некоторые наблюдения и выводы, касающиеся механизма сорбции золота на активных углях и считающиеся бесспорными [6].

1. Угли подразделяют на два типа: полученные при 700–1000 °С, которые экстрагируют из воды кислоты, и полученные при 300–400 °С, способные извлекать основания. Угли, используемые для извлечения золота, обычно активируют при 700–800 °С, и они проявляют как кислотные, так и основные свойства. Эти свойства определяются наличием на поверхности угля кислородсодержащих групп: карбоксильных, фенольных, лактоновых и, возможно, хиноновых, альдегидных, пероксидных и др. [21, 22].

2. Емкость угля по золоту увеличивается при росте концентрации катионов в растворе в последовательности: $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{H}^+ > \text{Li}^+ \gg \gg \text{Na}^+ > \text{K}^+$ и снижается при росте концентрации анионов: $\text{CN}^- > > \text{S}_2^- \gg \text{SCN}^- > \text{SO}_3^{2-} > \text{OH}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$. Таким образом, CaCl_2 будет увеличивать емкость угля по золоту, а KCN – уменьшать.

3. Катионы, такие как Ca^{2+} , Mg^{2+} и Na^+ , экстрагируются активным углем в присутствии анионов $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, но не извлекаются в их отсутствие.

4. Сорбция Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ и K^+ растет при увеличении значения рН, причем для Ca и Mg это связано с осаждением внутри углеродной матрицы.

5. Адсорбция $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ углем сопровождается увеличением равновесного значения рН в зависимости от степени насыщения. Это может быть вызвано освобождением групп OH^- или HCO_3^- .

6. Восстановительный потенциал большинства коммерческих активных углей находится в интервале от +0,16 до –0,16 В. Эти значения достаточны для восстановления золота из растворов $[\text{AuCl}_4]^-$ ($E^0 = 0,8$ В), $[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$ ($E^0 = 0,74$ В) и $[\text{Au}\{\text{SC}(\text{NH}_2)_2\}_2]^+$ ($E^0 = 0,11$ В), но недостаточны для восстановления $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ ($E^0 = -0,79$ В)¹ или $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ ($E^0 = 0,21$ В).

¹ Относительно с. к. э. при концентрации цианида 10^{-2} – 10^{-3} моль/дм³ [6].

7. Окисление поверхностных функциональных групп угля хлором или азотной кислотой приводит к уменьшению сорбционной способности для ионов $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$.

8. Сорбционная способность угля по отношению к аниону $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ повышается в аэрируемом или наислороженном растворе по сравнению с раствором, через который пропускают азот.

В настоящее время наиболее устойчивым является представление о поглощении золота углем за счет физической адсорбции в виде $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ и/или ионной пары $M^{n+}[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$.

Однако не менее вероятно, что адсорбция сопровождается химическими превращениями в фазе угля. Эти превращения могут быть обусловлены, в частности, реакцией окисления цианид-иона (в составе анионных комплексов), катализируемой углем:



Цианат-ион далее разлагается до карбонат- и гидрокарбонат-ионов, что будет еще больше сдвигать реакцию вправо; кроме того, образуется осадок. К появлению $[\text{AuCN}]_{\infty}$ в фазе угля могут привести и взаимодействия с оксидными поверхностными группами.

Таким образом, с некоторой степенью уверенности можно заключить, что золото из цианидных растворов может адсорбироваться в виде ионной пары, аниона и простого цианида; между этими формами существования золота в фазе угля должно устанавливаться равновесие.

Предметом многих дискуссий является вопрос, связанный с возможностью дальнейшего протекания «обратного» процесса, т. е. восстановления золота до металла, например из простого цианида, образующегося в порах угля. Эта возможность оценивалась некоторыми исследователями критически [4, 7], при этом отмечалось, что потенциал термически активированного угля значительно положительнее стандартного восстановительного потенциала для $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$.

Вместе с тем частичное восстановление и наличие металлического состояния допускается в составе кластерных или полимерных структур в виде «запутавшегося» золота [5]. При этом была определена «суммарная» валентность золота, равная 0,3. Показано, что заряд золота меньше единицы является обычным при образовании связей металл — металл [23, 24]. Следует также учитывать, что свойства электролита в нанопористом пространстве (в том числе значение электродного потенциала) могут существенно измениться.

Вероятность восстановления золота в фазе угля проверена [5] с помощью установления корреляции между емкостью по золоту ряда коммерческих углей, полученных из различного сырья, и их восстановительными потенциалами, измеренными с помощью графитового электрода. На рис. 23.2 приведены данные, характеризующие рост количества сорбированного золота при увеличении восстановительной способности угля. Также видно, что эта способность сохраняется и в области положительных значений потенциала. В работе [5] проведена аналогия между сорбцией золота углем из хлоридных растворов, сопровождающейся появлением на поверхности сорбента «видимого» золота, и сорбцией из цианидных растворов (рис. 23.3). В последнем случае использованы активные угли, имеющие различные восстановительные потенциалы; видно, что между двумя видами сорбции наблюдается корреляция. Отсутствие «видимого» золота во втором случае объяснено тем, что процесс восстановления в цианидной среде не сопровождается переносом электронов через объем твердой фазы к внешней поверхности и осадок отлагается внутри порового пространства.

В связи с изложенным можно сформулировать условия, которые

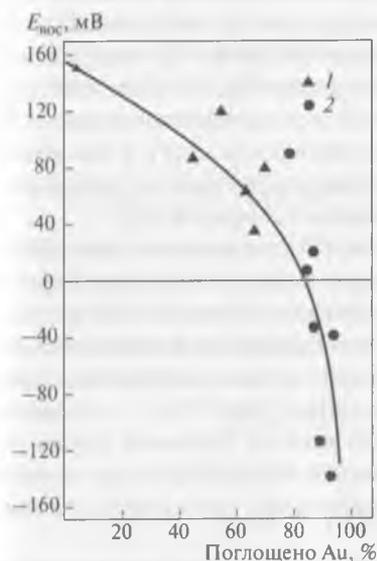


Рис. 23.2. Влияние восстановительного потенциала различных углей на сорбцию золота (I) из цианидных растворов (исходная концентрация золота 250 мг/дм^3): 1 — уголь на основе кокосовой скорлупы; 2 — битуминозный уголь

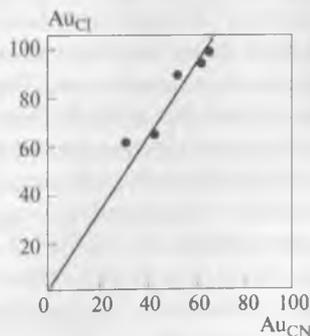


Рис. 23.3. Соотношение между количеством золота, адсорбированного из хлоридного и цианидного растворов активными углями на основе кокосовой скорлупы с разной восстановительной способностью. Содержание в растворе: 800 мг/дм^3 $[\text{AuCl}_4]^-$ при $\text{pH} = 1$ в среде HCl ; 250 мг/дм^3 Au в составе $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$

могут способствовать образованию в поровом пространстве угля $[\text{AuCN}]_{\infty}$ и, возможно, Au^0 :

- снижение pH в порах в сторону нейтральных значений;
- преобладание микропористой структуры (до 95 % общей пористости), что определяет возможность завершения процесса восстановления золота на стадии зародышеобразования;
- наличие поверхностных групп с высоким восстановительным потенциалом;
- снижение концентрации $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ и CN^- за счет окислительно-го разложения;
- обеднение внутрипорового раствора кислородом за счет побочных реакций.

Представляется возможной реализация в порах активного угля только первой фазы процесса восстановления золота, не сопровождающейся укрупнением частиц. Это определяется малыми промежутками в структуре угля, где могли бы разместиться сформировавшиеся до конца кристаллические частицы золота (размер микропор от 0,5 до 2,0 нм). Так, показано [25], что условный диаметр «зародышей» золота $< 1,8$ нм, в то время как радиус сформировавшихся частиц составляет 23,2–38,7 нм. Наличие высокодисперсного золота в фазе угля (< 2 нм) экспериментально установлено в работе [8]. Такие стесненные условия роста могут, в принципе, определить в структуре угля наличие «невидимого» золота, аналогично проявлениям в составе природных углеродов и сульфидов [26].

Отмечен факт восстановления золота [27] до металла при изучении срезов активного угля, насыщенного в цианидном растворе на фабрике «Гэтчелл» (США); насыщение угля составляло ~ 600 г/т, т. е. было обычным. Исследование проведено в Гарвардской геологической лаборатории. Было предположено, что золото после контакта с углем претерпевает последовательные превращения: $[\text{Au}(\text{CN})_2]^- \rightarrow$ «невидимое» металлическое золото \rightarrow «видимое» золото. Видимая форма золота («в обильном количестве») проявлялась через несколько месяцев выдержки образцов. Таким образом, укрупнение частиц металла происходило медленно.

В связи с этим можно предположить, что данные, послужившие основой для вывода о наличии в угле «металлического золота в составе полимерных или кластерных структур» [6], подходят также к возможности образования коллоидных частиц золота, например вида $\{m[\text{Au}] \cdot n[\text{Au}(\text{CN})_2]^- \cdot (n - x)\text{Na}^+\}^{x-} \cdot x\text{Na}^+$, где m – число атомов золота в ядре мицеллы, n – количество ионов $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, адсорбированных на поверхности ядра.

Одним из доводов против этих предположений является малая вероятность образования коллоидов золота в цианидной щелочной среде. Однако показано [9], что рН в порах угля может существенно отличаться от рН в объеме раствора, снижаясь до нейтральных и даже слабокислых значений.

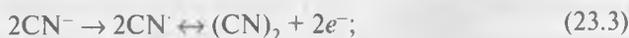
Другим доводом против является недостаточная восстановительная «сила» угля. Вместе с тем определено [9], что потенциал обескислороженного угольного электрода в растворе $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ на $\sim 0,4$ В сдвигается в сторону отрицательных значений, т. е. в сторону увеличения восстановительной способности угля. Снижение концентрации кислорода в микропоровом пространстве может быть вызвано расходом его на побочные реакции окисления комплексного цианидного аниона и свободного цианида, а также стесненными условиями для диффузии.

Кроме «суммарной» восстановительной способности активного угля нужно учитывать и локальное воздействие таких поверхностных групп, как фенольные ($E_{\text{вос}} = -0,7 \pm 2,4$ В [28]) и, возможно, альдегидные ($E_{\text{вос}} = -1,0 \pm 2,4$ В [29]), а также свободных радикалов, наличие которых определяется делокализованными электронами.

Принципиально возможна реакция окисления цианид-иона до цианата:



Происходящее при этом снижение концентрации цианид-ионов может быть вызвано и другими причинами. В частности, показана возможность окислительного воздействия угля на CN^- -ионы [9]. Предположено, что это взаимодействие с участием свободных радикалов может сначала приводить к образованию дициана $(\text{CN})_2$ и затем — цианат-иона:



Кроме того, показано [32], что активный уголь адсорбирует цианид-ионы за счет взаимодействия с карбонильными поверхностными группами, а щелочь — с группами фенольного типа.

Таким образом, можно предположить, что в поровом пространстве активного угля в результате снижения рН и концентраций реагентов,

¹ Оба значения приведены относительно н. в. э.

обеспечивающих устойчивость аниона $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, а также под воздействием поверхностных групп с высоким восстановительным потенциалом может получить развитие процесс образования нанозолота в элементной форме.

Еще одним вопросом, имеющим отношение к обсуждаемой проблеме, является оценка возможности стабилизации образовавшихся частиц нанозолота органическими соединениями, входящими в состав угля и, возможно, частично переходящими в раствор.

Появление в цианидном растворе органических кислот или их анионов может определяться диссоциацией поверхностных групп активного угля (карбоксильных и фенольных), а также гидролизом HCN (при снижении pH) [33–35]:



Стабилизация золота (в зародышевой фазе) может происходить либо за счет адсорбции этих органических соединений из водного раствора, либо за счет образования на их основе гидрофильных отрицательно заряженных коллоидов, способных адсорбироваться с помощью вандерваальсовых сил [34].

Известно, что природные органические кислоты образуют устойчивую защитную оболочку вокруг золей золота при концентрации в водном растворе 20–30 мг/м³ [36], что намного меньше растворимости карбоновых кислот алифатического ряда, содержащих до 7–8 атомов углерода. Константы ионизации этих кислот (от муравьиной до каприловой) также достаточно велики и в основном составляют $(1,3–1,5) \cdot 10^{-5}$.

Для золота применительно к обсуждаемым вопросам характерно образование отрицательно заряженных гидрофобных коллоидов, являющихся, кроме того, обратимыми. Это означает, что золи золота из-за отсутствия гидратации легко переходят из конденсированной фазы обратно в раствор, «ускользая» в ряде случаев от фиксации и искажая результаты аналитических определений. Такой факт, в частности, отмечен в работах [3, 37] при анализе растворов, характерных для аффинажного получения золота.

23.2. Кинетика сорбции золота активными углями

Кинетические исследования, проведенные за последние 30 лет применительно к адсорбции $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ на активном угле, в большинстве случаев показали, что определяющей скоростью стадией является

массопередача, при этом важную роль играет как пленочная, так и внутренняя диффузия. Скорость внутридиффузионной стадии, в свою очередь, может определяться объемной или поверхностной диффузией, причем доминирующая роль какой-либо из них не определена.

Скорость адсорбции золота, в отличие от состояния адсорбционного равновесия, не очень сильно зависит от температуры; в большинстве исследований установлены низкие значения энергии активации при адсорбции на угле $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ и $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$. Ниже приведены значения кажущейся энергии активации адсорбции золота и серебра на активном угле [38] (E_a , кДж/моль), взятые из различных литературных источников:

	$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$
Диксон и другие [39]	10,9	8,8
Чо и другие [40]	13,8	10,9
Флеминг, Николь [41]	10,9	-
Фюрстенау и другие [42]	8,4	-
Зарроуки, Томас [43]	17,6	-

Такие значения характерны для процессов, скорость которых определяется диффузией, и указывают на более высокую скорость химической реакции. Это предполагает наличие локального равновесия между содержаниями цианидного комплекса золота (I) в растворе у поверхности угля и комплексного аниона золота (I), уже адсорбированного на поверхности. Это допущение лежит в основе большинства кинетических моделей.

Выделены следующие последовательные стадии сорбции золота активным углем [38]:

– массопередача $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ и катиона (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} и др.) через пленку раствора, окружающую частицу угля;

– транспортная стадия – массопередача растворенных веществ в растворе, заполняющем поры (внутренняя объемная диффузия);

– химическая реакция, сопровождающая адсорбцию;

– транспортная стадия – массопередача адсорбированного $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ вдоль стенок пор (внутренняя поверхностная диффузия).

Применительно к адсорбции цианида золота (I) на активном угле были предложены математические модели, в основе которых находятся различные подходы к стадии, контролирующей скорость. Предполагается, что такими стадиями могут быть:

– химические реакции, сопровождающие адсорбцию – десорбцию;

– пленочная диффузия;

– внутренняя объемная диффузия;

– пленочная и внутренняя поверхностная диффузия.

В кинетических моделях, основанных на определяющем влиянии скорости химической реакции при адсорбции – десорбции, использовано ленгмюровское описание кинетики [44–47]. Эта теория применена при моделировании адсорбции иона $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ в заводских условиях скорее вследствие ее простоты, чем в силу ее правомерности.

Николь и др. предложили модель массопередачи через двойной диффузионный слой, основанную на линейных градиентах концентрации в фазах угля и раствора [48]. Принято, что между содержаниями золота в угле и растворе у внешней поверхности угля существует локальное равновесие. Эта модель использована при проектировании и испытаниях технологии сорбционного извлечения золота из пульпы на ряде южноафриканских заводов.

Фюрстенау и др. разработали модель, также основанную на предположении, что лимитирующей стадией процесса адсорбции золота является пленочная диффузия [6], но учитывающую эффекты, связанные с равновесными состояниями. Таким образом, эта модель является «необратимой» и применима только к начальному периоду сорбции, когда в угле мала концентрация золота.

Чо и Питт разработали модель, основанную на определяющем влиянии диффузии аниона $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ в объеме порового раствора [49], при этом скорость массопередачи в пленке не учитывалась.

Ван Девентер [50], Ле Рой и др. [51] показали ошибочность кинетических моделей, не учитывающих скорость пленочной массопередачи. Ван Девентер предположил, что массоперенос в фазе угля определяется двумя факторами: диффузией ионов $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ вдоль стенок макропор (поверхностная диффузия) и последующей массопередачей из макропор в микропоры. Другая, более полная модель учитывала пленочную диффузию $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, поверхностную диффузию в макропорах и включала уравнение скорости первого порядка, характеризующее переход $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ из макропор в микропоры.

Ле Рой и др. [51] предложили модель, основанную на преобладающей роли пленочной диффузии и поверхностной внутренней диффузии.

Мак-Дугалл и др. [5], ван Девентер, ван дер Мерве [52, 53] показали, что для достижения равновесия при сорбции $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ активным углем необходимо 3 мес. В связи с этим была разработана «расширенная» кинетическая модель, учитывающая пленочную и внутреннюю диффузию (объемную и поверхностную). В соответствии с этой моделью активный уголь был представлен в виде макро- и микропористых зон; относительно быстрая массопередача определялась поверхностной диффузией в макропористой зоне, а более медленная массопере-

дача соответствовала переходу от макро- к микропорам. При этом учитывалось происхождение угля [53]: адсорбция золота активным углем на основе торфа моделировалась с учетом пленочной и внутренней поверхностной диффузии, а сорбционные свойства угля, полученного из кокосовой скорлупы, — с учетом также и внутренней объемной диффузии. В обоих случаях учитывалась радиальная компонента массопереноса в грануле угля.

Для пленочной и внутривидовой диффузионных моделей определяемый эффективный коэффициент диффузии в поре должен быть равен теоретически возможному эффективному коэффициенту поровой диффузии. Оба они должны быть меньше значения коэффициента молекулярной диффузии аниона $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ в растворе, так как теоретический эффективный коэффициент диффузии в поре D_p равен [38]

$$D_p = \varepsilon_p D / \tau_m, \quad (23.8)$$

где D — коэффициент молекулярной диффузии данного вещества в растворе; τ_m — извилистость пористой структуры; ε_p — пористость.

Пористость активного угля изменяется от 0,45 до 0,69 [54], а извилистость оценена в пределах 1,7–16,0 при наиболее часто встречающихся значениях $\sim 3,0$ [54].

Ниже приведены коэффициенты молекулярной диффузии ионов $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ в водных растворах по экспериментальным оценкам [38] при различных условиях, $\text{нм}^2/\text{с}$:

35 г/дм ³ KCN; $t = 60^\circ\text{C}$	1,68
0,2 моль/дм ³ KOH; 0,2 моль/дм ³ KCN; $t = 61^\circ\text{C}$	1,8
0,01 моль/дм ³ NaCN; 0,02 моль/дм ³ NaCl; $t = 21^\circ\text{C}$	1,0
0,01 моль/дм ³ NaCN; $t = 25^\circ\text{C}$	1,25

Таким образом, используя уравнение (23.8), значения эффективных коэффициентов поровой диффузии можно оценить в пределах 0,03–0,40 $\text{нм}^2/\text{с}$.

Значения коэффициентов поверхностной диффузии на углях, полученных из кокосовой скорлупы, находятся в пределах 0,85–1,2 $\text{пм}^2/\text{с}$ [51]. Для углей на основе торфа эти значения составили 4,5–7,9 $\text{пм}^2/\text{с}$ [51]. Большинство значений коэффициентов массопередачи при использовании модели пленочной диффузии лежат в области 10^{-4} – 10^{-5} м/с, а значения константы скорости массопередачи от макропор к микропорам — от $1,2 \cdot 10^{-5}$ до $3,5 \cdot 10^{-6}$ с^{-1} [38].

Значение кажущейся энергии активации для поровой поверхностной диффузии $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ в угле «Норит» составило 25,8 кДж/моль [38]. Сле-

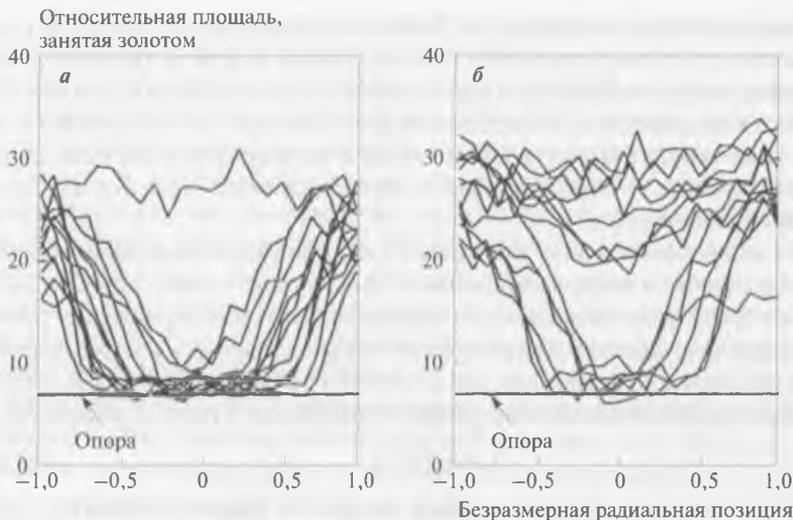


Рис. 23.4. Распределение золота в частице угля «Норит RB3»: а — через 5 ч контакта; б — через 124 ч

дует отметить, что скорость перемещения фронта сорбции по стенкам пор может увеличиваться в результате реакций, сопровождающих химические превращения адсорбированного соединения на поверхности угля.

Для определения концентрационных профилей внутри частиц угля «Норит» были использованы сканирующий электронный микроскоп и метод рассеяния энергии рентгеновского излучения (SEM-EDS) [38].

Полученные концентрационные профили (два из них приведены на рис. 23.4) внутри частиц угля соответствовали характеру адсорбции, когда лимитирующей стадией является внутренняя диффузия. На рис. 23.4 видно, что перемещение линии фронта адсорбции золота внутрь частицы угля происходит неравномерно и напоминает графическое изображение колебаний. Была отмечена примерная адекватность полученных концентрационных профилей «расширенной» модели ван дер Мерве и ван Девентера¹.

Еще одним прямым методом анализа, позволяющим изучать отдельные гранулы и кинетику адсорбции золота активными углями, является компьютерная рентгеновская микротомография [56–58].

¹ Эти анализы подтверждены данными рентгеновской микрозондовой спектроскопии, показавшими, что большая часть золота, сорбированного на угле «Норит», находится во внешнем слое сорбента толщиной 0,10–0,15 мм [55].

На рис. 23.5 (см. приложение 5) показаны полученные с использованием этого метода изображения, характеризующие распределение более плотного золота в зерне активного угля [58]. Насыщение активного угля составляло 2,5 г Au/г, что характерно для СІР-процесса.

На рис. 23.5, *а* виден контур зерна угля и направление осевого разреза, проходящего через крупную пору, а на рис. 23.5, *б* показана серая шкала¹, отражающая распределение золота по площади данного среза. Видно, что при низкой степени насыщения золото (I) преимущественно адсорбируется на внешней поверхности угля, т. е. там, где расположены легкодоступные адсорбционные центры. Аналогичный вывод был сделан при изучении распределения золота в зерне угля «Норит» с помощью электронного зонда [59]. Это позволило сделать вывод, что при низких концентрациях золота (I) в цианидном растворе скорость его адсорбции первоначально лимитируется диффузией через двойной гидродинамический слой к внешней поверхности зерна.

Другой механизм адсорбции золота (I) реализуется при его высокой концентрации в цианидном растворе (рис. 23.6, см. приложение 5). В этом случае на графике, характеризующем распределение плотности по площади среза (см. рис. 23.6, *б*), на «ободке» зерна проявились плато, что отражает достижение равновесия адсорбции золота (I) на внешней поверхности угля [58].

Эти плато, соответствующие глубине ~500 мкм, являются свидетельством того, что золото легко распространяется в объеме угля. Так как такое проникновение одинаково характерно для макро- и микропор, это позволяет сделать вывод об определяющей роли диффузии адсорбированного золота (I) вдоль поверхности внутренних пор (поверхностной диффузии). К такому же выводу пришли Вегтер и Санденберг, которые определили, что коэффициенты диффузии $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ в поровом пространстве на порядок выше, чем коэффициенты молекулярной диффузии в растворе [38].

Однако в отличие от работ Вегтера и Санденберга было показано, что так называемая поровая диффузия (массоперенос золота (I) через неподвижный раствор в крупных порах угля) не является значимым фактором [58]. Таким образом, заключено, что после достижения адсорбционного равновесия на внешней поверхности угля лимитирующей общую скорость стадией становится поверхностная диффузия [58].

¹ Серая шкала применяется для характеристики черно-белых соотношений при преобразовании изображений. Традиционная серая шкала, использующая на каждый пиксель изображения один байт информации, может передавать 256 оттенков серого цвета или яркости: значение 0 представляет черный цвет, а 255 — белый.

С практической точки зрения наиболее приемлемы те кинетические модели сорбции, которые отличаются относительной простотой, но позволяют проектировать процесс с наименьшими затратами средств и времени, а затем осуществлять оптимизацию и управление процессом.

Основным принципом, использованным при проектировании и оптимизации работы ряда заводов в ЮАР, применяющих СР-процесс, было то, что для организации нормально функционирующего цикла адсорбции наиболее важным фактором является скорость поглощения золота (I).

По Мак-Дугаллу и Флемингу [6], при оценке углей в первую очередь должна учитываться корреляция между кинетическими параметрами процесса сорбции золота и теми свойствами угля, которые характеризуют площадь внутренней поверхности. Этот вывод сделан потому, что обычный активный уголь, используемый в процессе извлечения золота, имеет значительную удельную внутреннюю поверхность (от 800 до 1200 м²/г), в то время как покрытая золотом часть поверхности мала (один атом золота приходится на 8 нм² поверхности угля с удельной площадью 1000 м²/г), поэтому тонна угля поглощает всего 6 кг золота. В связи с этим площадь поверхности или другие свойства, связанные с ней, не оказывают заметного влияния на равновесную емкость угля по золоту (I).

Модель процесса угольной сорбции «Минтек» (ЮАР) основана на рассмотрении границы раздела уголь – раствор в качестве гомогенного слоя, через который переносится золото (I) со скоростью, определяемой массопередачей к межфазной поверхности и от нее (рис. 23.7). В соответствии с этим скорости изменения концентрации золота (I) в каждой фазе определяются выражениями:

$$-d[Au]_s/dt = [kM_c(K[Au]_s - [Au]_c)]/M_s; \quad (23.9)$$

$$-d[Au]_c/dt = k(K[Au]_s - [Au]_c), \quad (23.10)$$

где $k = k_s k_c A / (k_c K + k_s)$, k_s и k_c – коэффициенты массопередачи в растворе и порах угля; K – константа равновесия; A – площадь поверхности на единицу объема угля; M_c – масса угля; M_s – масса раствора.

Считается, что эта модель адекватно описывает процесс адсорбции золота и соответствует данным, полученным при кинетических экспериментах в лабораторных и про-

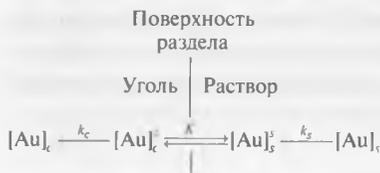


Рис. 23.7. Исходные соотношения при разработке модели «Минтек» (ЮАР)

мышленных условиях (при концентрациях золота (I) в растворе свыше 1 мг/дм³).

При элюировании золота наиболее важным параметром является температура, так как скорость процесса (энергия активации равна 66,5 кДж/моль) и его термодинамическая характеристика (теплота экзотермической реакции равна 40 кДж/моль) изменяются при нагреве раствора (рис. 23.8).

Другим важным для элюирования параметром является влияние ионной силы раствора, так как скорость элюирования иона $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ увеличивается при повышении при увеличении концентрации анионов и уменьшается концентрации катионов. Поэтому скорость элюирования при увеличении концентрации элюента проходит через максимум (рис. 23.9 [60]). Понятно, что оптимальные результаты могут быть получены при концентрациях солей, соответствующих максимумам на этих кривых, однако имеются осложняющие факторы. Одним из них является то, что золото (I) не может накапливаться в элюате, так как скорость элюирования падает. Это создает предпосылки для использования процесса электроэлюирования, когда золото непрерывно извлекается из элюата электролизом.

Показано, что модель, использованная для описания процесса адсорбции золота (I) на угле, адекватно характеризует и процесс элюирования [6]:

$$-d[\text{Au}]_c/dt = k([\text{Au}]_c - K[\text{Au}]_s). \quad (23.11)$$

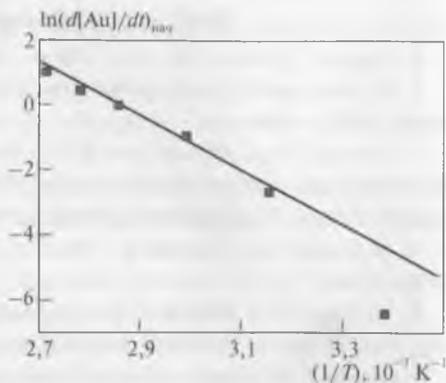


Рис. 23.8. Влияние температуры на скорость элюирования золота при $[\text{NaOH}] = [\text{NaCN}] = 0,2$ моль/дм³, [6]

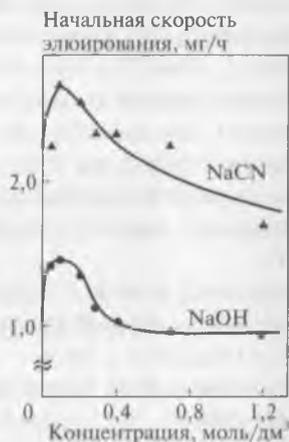


Рис. 23.9. Влияние концентрации элюентов на скорость десорбции золота при 95 °С [60]

Библиографический список

1. *Green M.* // Trans. Inst. Min. Metall. 1913–1914. Vol. 4, N 23. P. 65–84.
2. *Меретуков М. А.* Активные угли и цианистый процесс. – М. : Руда и Металлы, 2007. – 288.
3. *Котляр Ю. А., Меретуков М. А., Стрижко Л. С.* Металлургия благородных металлов. – М. : Руда и Металлы, 2005. Т. 1. – 392 с.
4. *McDougall G., Hancock R.* // Miner. Sci. Eng. 1980. Vol. 12, N 2. P. 85–99.
5. *McDougall G., Hancock R., Nicol M. et al.* // SAIMM J. 1980. Vol. 80. Sept. P. 344–356.
6. *McDougall G., Fleming C.* Ion exchange and sorption processes in hydrometallurgy / ed. M. Streat, D. Naden. – Soc. Chem. Ind., 1987. P. 56–126.
7. *Cashion J., McGrath A., Volz P.* // Trans. Inst. Min. Met. 1988. Sept. P. C129–C133.
8. *Cook R., Crathorne E., Monhemius A., Perry D.* // Hydrometallurgy. 1989. Vol. 22. P. 171–182.
9. *Tsuchida N., Muir D.* // Metall. Trans. B. 1986. Vol. 17B. Sept. P. 523–528.
10. *Jones W., Klauber C., Linge H.* // 19th Biennial Conf. on carbon. Pennsylvania Univ., Philadelphia, 25–30 June 1989.
11. *Miller J., Sibrell P.* // Proc. EPD Congress'91 / ed. D. Gaskell. – Warrendale : Min. Metals and Mater. Soc. AIME, 1991. P. 647–663.
12. *Ibrado A., Fuerstenau D.* // Hydrometallurgy. 1992. Vol. 30. June. P. 243–256.
13. *Fleming C.* // Ibid. Apr. P. 127–162.
14. *Van Damm H.* // Eng. Min. J. 1993. June. P. 26, 27.
15. *Kongolo K., Kinabo C., Bahr A.* // Hydrometallurgy. 1997. Vol. 44. March. P. 191–202.
16. *Wollacott L., Erasmus C.* // SAIMM J. 1992. Vol. 92, N 7. P. 177–182.
17. *Уббелодде А., Льюис Ф.* Графит и его кристаллические соединения : пер. с англ. – М. : Мир, 1965. – 256 с.
18. *Касаточкин В. И.* Структурная химия углерода и углей. – М. : Наука, 1969. С. 235–248.
19. *Leon C., Radovic L.* Chemistry and physics of carbon / ed. P. Thrower. – New York : Marcel Dekker, 1994. Vol. 24. P. 213–310.
20. *Garten V., Weiss D.* // Rev. Pure Appl. Chem. 1957. Vol. 7. P. 69–74.
21. *Кинле Х., Бадер Э.* Активные угли и их промышленное применение : пер. с нем. – Л. : Химия, 1984. – 215 с.
22. *Coltarp M., Hackerman N.* // J. Phys. Chem. 1968. Vol. 72. P. 1171–1174.
23. *Бусев А. И., Иванов В. М.* Аналитическая химия золота. – М. : Наука, 1973. С. 23.
24. *Паддефет Р.* Химия золота : пер. с англ. – М. : Мир, 1982. С. 42.
25. Наука о коллоидах : пер. с англ. / под ред. Г. Кройта. – М. : Иностранная литература, 1955. Т. 1. – 538 с.

26. *Henley K.* // Proc. Int. Conf. «Extractive metallurgy of gold and base metals». Kalgoorlie, 26–28 Oct. 1992. P. 177–194.
27. *Joralemon P.* // Econ. Geol. 1951. Vol. 46, N 8. P. 267–310.
28. *Rinehart K.* Oxidation and reduction of organic compounds. — New York : Prentice Hill, 1973. — 148 p.
29. *Mindl J.* Zaklady elektroorganické chemie. — Praha : Akademie, 2000. S. 40.
30. *Лурье Ю. Ю.* Справочник по аналитической химии. — М. : Химия, 1979. — 480 с.
31. *Dobos D.* Electrochemical data. — New York : Elsevier, 1975. P. 226–238.
32. *Adams M., Fleming C.* // Metall. Trans. B. 1989. Vol. 20B. P. 315–325.
33. *Owenback D.* // J. Amer. Pht. Eng. 1978. Vol. 4. P. 72–76.
34. *Ritcey G.* Tailings management. — Amsterdam : Elsevier, 1989. — 970 p.
35. *Smith A., Struhsacker D.* // Proc. Int. Conf. «Short course on evaluation, design and operation of precious metal heap leaching projects». Las Vegas, 3–5 Oct. 1986. P. 313–326.
36. *Ling Ong H., Swanson V.* // Color. Sch. Mines Quart. 1974. Vol. 69. P. 395–425.
37. *Леонова М. Л., Меретуков М. А.* // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1986. № 6. С. 34–37.
38. *Vegter N., Sandenberg R.* // SAIMM J. 1996. Vol. 96, N 5/6. P. 109–118.
39. *Dixon S., Cho E., Pitt C.* // AIChE Symp. Ser. 1976. Vol. 174, N 173. P. 75–83.
40. *Cho E., Dixon S., Pitt C.* // Met. Trans. B. 1979. Vol. 10B. P. 185–189.
41. *Fleming C., Nicol M.* // SAIMM J. 1984. Vol. 84, N 4. P. 85–93.
42. *Fuerstenau M., Nebo C., Kelso J., Zaragoza R.* // Miner. Metall. Proc. 1987. Vol. 4, N 4. P. 177–181.
43. *Zarrouki M., Thomas G.* // J. Chim. Phys. 1990. Vol. 87. P. 1715–1762.
44. *Yapu W., Segarra K., Fernandez M., Espiell F.* // Met. Trans. B. 1994. Vol. 25B. P. 185–191.
45. *Carrier C., Hodouin D., Courchesne M.* // Proc. Int. Symp. «Gold metallurgy» / ed. R. Solter, D. Wyslouzil, G. McDonald. — Winnipeg : CIM, 1987. P. 309–325.
46. *Stange W., King R., Woollacott L.* // SAIMM J. 1990. Vol. 90, N 11. P. 307–314.
47. *Woollacott L., Stange W., King R.* // Ibid. N 10. P. 275–282.
48. *Nicol M., Fleming C., Cromberge G.* // Ibid. 1984. Vol. 84, N 2. P. 50–54.
49. *Cho E., Pitt C.* // Met. Trans. B. 1979. Vol. 10B. P. 165–169.
50. *Van Deventer J.* // Proc. Int. Conf. «Mineral science and technology (MINTEK 50)» / ed. L. Houghton. — Randburg, 1984. P. 487–494.
51. *Le Roux J., Bryson A., Young B.* // SAIMM J. 1991. Vol. 91, N 3. P. 95–103.
52. *Van Deventer J.* // Chem. Eng. Commun. 1986. Vol. 44. P. 257–274.
53. *Van der Merve P., Van Deventer J.* // Chem. Eng. Commun. 1988. Vol. 64. P. 121–138.
54. *Leyva-Ramos R., Geankoplis C.* // Can. J. Chem. Eng. 1994. Vol. 72. P. 262–271.

55. *La Brooy S.* // Proc. Int. Conf. «Gold 100». – Johannesburg : RSA SAIMM, 1986. Vol. 2. P. 123–132.
56. *Lin C., Miller J.* // Int. J. Miner. Proc. 1996. Vol. 47. P. 61–73.
57. *Kyle J., Ketcham R.* // Econ. Geol. 2003. Vol. 98. P. 1697–1701.
58. *Pleysier R., Dai X., Wingate C., Jeffrey M.* // Miner. Eng. 2008. Vol. 21. P. 453–462.
59. *La Brooy S., Bax A., Muir D.* et al. // Proc. Int. Conf. «Gold 100». – Johannesburg : RSA SAIMM, 1986. Vol. 2. P. 123–132.
60. *Adams M., Nicol M.* // Ibid. P. 111–121.

Глава 24. Природное рассеянное углеродистое вещество и его взаимодействие с цианидным комплексом золота

24.1. Общие положения

Изучение влияния природного углеродистого вещества на процесс цианирования золотосодержащих руд происходило с начала XX в., т. е. практически одновременно с появлением первых исследований, посвященных свойствам активных углей [1]. Такое совпадение, вероятно, не случайно, так как оба объекта исследований являются сорбентами на углеродной основе, активными по отношению к поглощению золота (I) в процессе цианирования, где их влияние на технологические показатели противоположно. В связи с этим понятен интерес, проявленный, в частности, Фельдтманом к изучению свойств золотосодержащих углеродистых руд на основе месторождений Ганы. В его работе, опубликованной еще в 1915 г., было ясно показано [1], что углеродсодержащие компоненты руды являются сорбентами растворенного золота (в этой же работе опубликованы данные о сорбции золота активным углем, т. е. оба вида сорбентов рассматривались параллельно). На рис. 24.1 приведены данные, полученные Эвери в 1916 г. в заводских условиях, откуда ясно видна выявленная способность углеродистых руд повторно осаждают золото после быстрого первоначального растворения [2]¹.

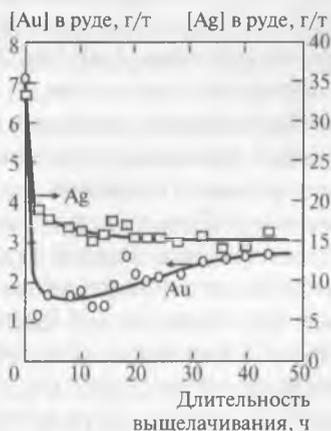


Рис. 24.1. Влияние длительности цианирования на содержание золота и серебра в хвостах выщелачивания углеродистой руды

¹ Кауэс в 1911 г. впервые определил, что потери золота с хвостами цианирования на «Вайхи-Паэрала» (Новая Зеландия) обусловлены наличием в руде природного углерода [3].

Позже было показано, что, несмотря на меньшую, чем у активных углей, величину удельной поверхности, природное углеродистое вещество может определить существенное снижение извлечения золота. В ряде случаев такую «паразитную» сорбцию может вызвать наличие всего 0,1 % органического углерода в составе руды [4].

Иллюстрацией сорбционных свойств природного РУВ может служить рис. 24.2 (см. приложение 5), где приведены изображения одного и того же участка поверхности образца руды (в виде шлифа). На рис. 24.2, а (см. приложение 5) показано включение РУВ (SEM-изображение), а на рис. 24.2, б (см. приложение 5) – РИХЕ¹-распределение золота (I) (сорбция происходила из синтетического раствора $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$). Видно, что все золото ассоциировано с углеродистым веществом [5].

«Паразитная» сорбция золота на РУВ обуславливает вторую главную причину упорности золотосодержащих руд (первой является тонкая вкрапленность золота в минералах-носителях). В частности, в США углеродистые упорные руды приурочены к районам Карлин-Майнз, Голд и Мэгги-Крик (Карлинский тренд, Невада), Голд-Ейкэс и Гетчел-Майн (Кортес-тренд, Невада) и Дзеррит-Кэниен [6]. Канадскими аналогами являются Мак-Интайр Поркьюпайн и Керр-Эддисон [7]. Другими примерами являются Прести (Гана), Наталкинское месторождение (Россия), Бакырчик (Казахстан) [8], Марджанбулак (Узбекистан) [9]. Наличие РУВ характерно и для многих месторождений районов Витватерсрэнда (ЮАР) и Бендиго (Австралия) – стран, входящих в первую тройку производителей золота [10].

24.2. Происхождение и свойства природного органического углерода [11, 12]

В течение геологических эпох не весь органический углерод осадочных пород превращался в углеводороды, составляющие основу нефти и газа. Остаточная часть общего органического углерода представлена керогеном – условно нерастворимым² органическим веществом, рассеянным в осадках. Другой (растворимой) частью является битумен.

¹ РИХЕ – протон-индуцированная рентгеновская эмиссионная спектрометрия.

² Кероген нерастворим в неполярных органических растворителях (бензоле, толуоле, метаноле, метилхлориде и др.) и в неокисляющих минеральных кислотах (HCl, HF).

Кероген по своей сути является зародышем (прекурсором) нефти и газа, который играет самостоятельную геологическую и минералогическую роль, если генезис месторождения остановился на стадии седиментации. Эта наиболее богатая природная форма органического углерода возникла на основе преобразованных остатков континентальных, морских и озерных микроорганизмов, растений и животных. Континентальные остатки растений являлись основой ароматического керогена — источника природного газа, в то время как органическое вещество морского или озерного происхождения (микробиологические и планктонные остатки) послужило основой образования алифатического керогена, имеющего нефтяной потенциал. Кероген в составе седиментационных месторождений обычно является смесью этих разновидностей.

С точки зрения строения к разновидностям керогена относятся различные аморфные и слабо кристаллически выраженные органические вещества с очень широким спектром состава. Твердое углеродистое вещество в рудах гидротермального происхождения рентгеноаморфно и содержит графит двух полиморфных модификаций. По данным РФЭС¹ и Оже-спектроскопии, в этом веществе присутствуют реликты необычно сильных связей $C\equiv C$ [13]. Так как длины этих связей одинаковы, это позволило предположить наличие в их составе алмазоподобных тетраэдров. Показано, что углеродистое вещество метасоматитов² отличается от биогенного углерода осадочных пород меньшим числом парамагнитных центров [14].

Битуменами обычно называют различные твердые и полутвердые углеводороды в составе месторождений. Еще в 1912 г. этот термин был использован ASTM³ для выделения в особый вид тех углеводородов, которые растворимы в сульфиде углерода (IV) (CS_2), включая газы, подвижные и вязкие жидкости, а также твердые тела. Это название также относят к природным горючим веществам, содержащим смесь углеводородов (в основном без кислородных групп).

С химической точки зрения битумен является смесью ароматических и замещенных ароматических соединений, в его состав также входят сера (>4 %) и азот. Это органическое вещество имеет неорганизованную структуру и может быть подвижным, как жидкость, или отвердевшим. Еще одной составной частью РУВ являются органические

¹ РФЭС — рентгенофотозлектронная спектроскопия.

² Минералов, образовавшихся в результате твердофазного замещения.

³ American Society for Testing and Materials.

ские кислоты, подобные гуминовым, в значительных количествах содержащиеся в почвах.

Природное преобразование углеродистого вещества от аморфного сорбционно-активного углерода до кристаллического графита сопровождалось уменьшением размера кристаллитов в углеродной матрице. При росте степени преобразованности органического вещества содержание функциональных групп на его поверхности снижалось, а кристаллическая структура становилась более совершенной [15, 16]. Конечным членом ряда преобразованности является графит с гексагональной структурой элементарной ячейки и межплоскостным расстоянием d , равным 0,3349 нм [15]. В кристаллите плоскости, состоящие из гексагональных колец (гексагонов), могут быть «уложены» в столбчатую структуру, при этом выделяют два характерных параметра — L_a и L_c , характеризующих длину плоскости и высоту «сборки» соответственно (рис. 24.3) [17]. Оба параметра растут с увеличением степени преобразованности РУВ [15]. Размеры кристаллита в обоих направлениях могут быть вычислены по форме пиков, образованных при рентгеновской дифракции, кроме того, L_a -параметр может быть определен рамановской спектроскопией.

Зафиксировано, что значительное снижение сорбционной активности происходит при размере кристаллитов более 10 нм [18].

При увеличении $\{002\}$ -параметра кристаллита (в результате графитизации углеродистого вещества) уменьшается межплоскостное расстояние d [15] и падает сорбционная активность (у активных углей наоборот).



Рис. 24.3. Диаграмма, показывающая условные параметры кристаллита с графитовой структурой, содержащей «сборки» бензольных колец

Применительно к углеродистым рудам месторождения Голдстрайк (Невада, США) определены наличие высокопреобразованного углеродистого вещества и отсутствие гуминовых кислот и углеводов [18]. Поэтому руды этого месторождения были приняты рядом исследователей в качестве стандартных при изучении природного «углерода». Показано, что углеродистое вещество в данном случае содержит плохо выраженные ароматические структуры, образованные в составе активной формы углерода или в матрице графитового типа с эфирными и тиокарбонильными функциональными группами [18]. Заключено, что это органическое вещество подобно коммерческим высокотемпературным активным углям, т. е. механизм адсорбции в обоих случаях одинаков. Вместе с тем показано, что скорость поглощения аниона $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ углеродистым веществом в рудах карлинского типа в четыре раза выше, чем у активных углей, в то время как равновесная емкость в десять раз меньше [19].

Так как, в отличие от активного угля, углеродистое вещество в руде месторождения Голдстрайк имеет малую микропористость и содержит две разные кристаллические структуры (рис. 24.4), это не позволяет оценивать концентрацию активных центров на поверхности сорбента. Вместе с тем предположено [17], что большее значение d в малых кристаллитах, обусловленное более слабым связыванием C—C в L_c -направлении, определяется более высокой концентрацией дефектов и разупорядоченностью структуры на краях кристаллитов [20].

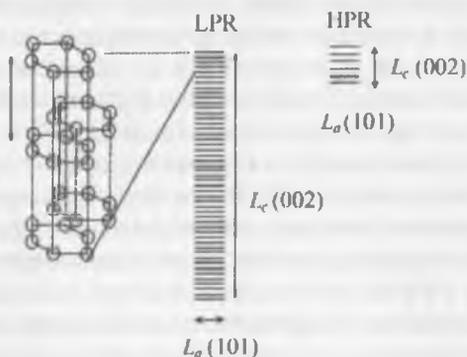


Рис. 24.4. «Сборка» гексагональных графитовых колец в d -направлении и качественное отличие размеров LPR- и HPR-кристаллитов

24.3. Характер взаимодействия РУВ и золота

Данные исследований о характере сорбции анионов $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ природными углеродными адсорбентами противоречивы. Так, предположено, что входящие в состав РУВ битумоиды (битумен), являясь ПАВ, ухудшают сорбцию золота [21]. В других работах утверждалось, что золото сорбируется кислотой составляющей битумоидов и гуминовыми кислотами [22], образует гуматы [23], внутрикислотные соединения [24], кластеры [25], отмечено, что взаимодействие при сорбции может происходить за счет сольватационных эффектов [26], имеет физический [27], окислительно-восстановительный [28] и ионообменный [8] характер.

В связи с этим сделана попытка объяснить особенности взаимодействия цианидных золотосодержащих растворов с рудным РУВ на основе обсуждения следующих положений: выделение РУВ из руд (пород) и их фракционирование; химический состав и свойства соединений РУВ, принимающих участие в сорбции золота; возможный механизм сорбции золота РУВ; корректность сравнения свойств РУВ и активных углей [4].

Представляется очевидным, что при изучении свойств природного углеродистого вещества принципиально важным методическим моментом является «предыстория» РУВ и руды, с которой оно ассоциировано. Отмечено, например, что особенности условий образования руды могут определять природу РУВ и связанного с ним золота [29]. Так, при гидротермальной минерализации золотосодержащие растворы могли попадать в объем углеродистого вещества за счет интрузии, а также служить источником осаждения различных минералов на поверхности РУВ и его окисления при высоких температурах. Показано [8, 24], что на фабриках «Карлин» (США) и «Престеа» (Гана) не наблюдается окисления РУВ на нижних горизонтах рудного залегания, однако на верхних горизонтах, где заметен эффект выветривания, РУВ окислено и становится неактивным по отношению к сорбции золота (I) из цианидных растворов. В связи с этим ценной представляется классификация сорбционной активности РУВ по степени его преобразованности [30], определяемой, в частности, количеством поверхностных кислородсодержащих функциональных групп. Предложенная классификация позволяет прогнозировать поведение углеродсодержащих руд в процессе цианирования, а также проводить эксперименты в сопоставимых условиях.

При сравнении свойств РУВ с углями, полученными активированием, также необходимо учитывать условия получения углей, определяющие особенности их адсорбционного поведения (температура и среда активирования, сырьевые источники и др.). В связи с этим выделение РУВ из руд и их фракционирование должны осуществляться методами, не оказывающими заметного влияния на химическую природу поверхности и сохраняющими информацию, содержащуюся в природных объектах. Привлекает внимание тот факт, что в ряде исследований либо вообще не проводили фракционирование РУВ [27], либо окисляли твердый нерастворимый остаток фракционирования (кероген) сильными окислителями, например HNO_3 , в течение нескольких суток [8] — это приводило к модифицированию поверхности и резкому изменению ее адсорбционных свойств. После такой обработки значение межплоскостного расстояния d_{002} в кристаллитной части углеродистого вещества, определенное методом рентгеновской дифрактометрии, составило 0,336 нм, т. е. как у графита [7].

Известно также, что при обработке окислителями в жидкой фазе различных углей, обладающих анионообменными свойствами, образуются полифункциональные катионообменники. Так, описано получение таких катионитов окислением активных углей азотной кислотой [29], а также сернокислотной обработкой каменных углей и любых обугленных органических материалов [30]. С повышением температуры окисления угля азотной кислотой растет обменная емкость образующегося катионообменника, причем наибольшая емкость отмечена при кипячении углей с кислотой в течение 2 ч [31]. Дополнительным подтверждением приведенным соображениям является использование гидрохлорирования для подавления сорбционной активности РУВ на фабрике «Карлин» (США). В результате окисления хлором в водном растворе поверхность РУВ модифицируется и перестает сорбировать золото из цианидных растворов. Вместе с тем отмечено, что окисленные угли проявляют некоторую способность сорбировать простые и комплексные анионы металлов за счет частичного сохранения соответствующих функциональных групп [32, 33].

В связи с изложенным ясно, что при фракционировании РУВ более оправданна методика, в соответствии с которой получают кероген механическим обогащением и непродолжительной обработкой минеральными кислотами, обеззоливающими, но слабо окисляющими РУВ [34].

Таблица 24.1

Изменение сорбционной емкости углеродсодержащих материалов по золоту (I) в зависимости от их состава и структуры [16]

Исходный материал	Пробы	$C_{орг}$ %	a	АК	КПЦ	d_{002}	b
Горная порода	1	1,56	105,8	74,4	$0,357 \cdot 10^{17}$	0,36	98,0
	2	2,59	67,3	68,1	$0,098 \cdot 10^{17}$	—	—
	3	1,37	54,7	62,9	$0,085 \cdot 10^{17}$	0,35	87,5
	4	1,53	47,0	56,4	$0,028 \cdot 10^{17}$	0,346	—
	5	1,63	41,6	47,7	0	0,339—0,34	31,5
Руда	7	2,14	17,2	84,4	—	—	—
	8	1,70	13,1	51,4	—	—	—
	9	1,30	8,6	38,6	—	—	—

Обозначения: a — сорбционная емкость исходного материала на 1 % углерода в нем, г/г; АК — количество асфальтогеновых кислот в кислородных структурах битумоида С, %; КПЦ — количество парамагнитных центров в 1 г керогена; d_{002} — межплоскостное расстояние в керогене, нм; b — содержание кислой фракции в керогене, %.

В работе [15] сорбционная активность РУВ была определена по количеству свободных радикалов и степени упорядоченности структуры в керогене, а также по содержанию поверхностных кислородных соединений. В качестве критерия, характеризующего активность кислородных соединений, было выбрано количество асфальтогеновых кислот, реакционно-способных по отношению к цианидному комплексу золота (I).

Как видно из данных табл. 24.1, с увеличением степени преобразованности РУВ (от первого до пятого и от седьмого до девятого образцов) падает сорбционная емкость по золоту (I), уменьшается содержание кислородных групп, входящих в состав асфальтогеновых кислот, и свободных радикалов (количество парамагнитных центров); в то же время степень упорядоченности атомов углерода растет, приближаясь к характеристикам графита.

На основании этих данных можно утверждать, что подобно активированным углям РУВ содержат фракцию с упорядоченной структурой (графитоподобные кристаллиты) и аморфную фракцию, причем падение сорбционной способности по отношению к $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ пропорционально уменьшению межплоскостного

расстояния в кристаллитах, количеству ненасыщенных химических связей и концентрации поверхностных кислородных соединений.

На рис. 24.5 показано влияние содержания асфальтогеновых кислот в битумене, характеризующее степень преобразованности РУВ, на сорбционную активность углеродистого вещества (график построен по данным [35]).

Источником информации о составе поверхностных кислородсодержащих групп РУВ являются данные, полученные при изучении УФ- и ИК-спектров его спиртово-щелочных фракций (исследованы кислотно-основные превращения полученных экстрактов) [36]. Сделано заключение, что кероген РУВ содержит ароматические циклы с большим числом замещенных атомов водорода. Заместителями являются различные кислородные группировки — карбонильные, хиноновые, карбоксильные, гидроксильные и др., т. е. те же, что и на поверхности активных углей.

Данные о заряде поверхности РУВ противоречивы [8, 36]. Так, предположено, что поверхность РУВ имеет положительный заряд, увеличивающийся при уменьшении pH, что должно усиливать сорбцию аниона — дицианаурата [35]. Основанием для этого утверждения послужили данные, приведенные на рис. 24.6 (кривые 1, 3). Там же приведены результаты, полученные другими исследователями при изучении сорбции дицианауратного иона РУВ (кривая 4) и активным углем (кривая 2). Аналогичный характер этих зависимостей несомненен, однако истолкованы данные по-разному. В случае активных углей увеличение равновесной концентрации золота (I) в угле при уменьшении pH объясняется изменением концентрации активных центров на поверхности [37].

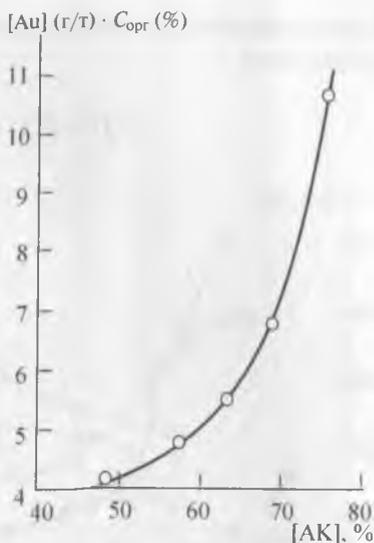


Рис. 24.5. Зависимость сорбционной емкости углеродсодержащих пород по золоту от отношения асфальтогеновых кислот к общему количеству кислородсодержащих соединений в битумене

Возникновение положительного заряда поверхности угля объяснено реакцией

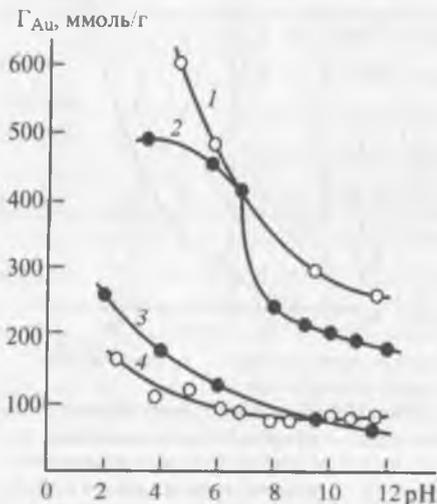


Рис. 24.6. Зависимость сорбционной емкости по золоту активного угля (2) и РУВ (1, 3, 4) от pH:

1, 3 — кероген и углеродистая порода [35, 36]; 2 — активный уголь из кокосовой скорлупы (размер частиц 0,6×1,4 мм, удельная поверхность 1150–1250 м²/г, преобладающий диаметр пор 1,8–2,0 нм [38]); 4 — нерастворимый остаток фракционирования РУВ [8]

способности функциональных групп (в частности, карбоксильных) к кислотно-основным реакциям.

Вместе с тем исходная углеродсодержащая руда в указанных экспериментах (см. рис. 24.7, кривая 2) содержала более 50 % квар-

При высоких значениях pH реакция сдвинута влево (уменьшение положительного заряда), а при низких значениях — вправо (увеличение положительного заряда). Для оценки величины заряда были проведены измерения дзета-потенциала поверхности угля при его контакте с деионизированной водой¹. Эксперименты показали, что при увеличении pH с 2 до 9 дзета-потенциал изменился от +17 до -42 мВ (рис. 24.7, кривая 1).

На рис. 24.7 также показано изменение электрофоретической подвижности углеродсодержащей руды и активного углерода, полученного фракционированием РУВ [8].

На основе этих данных был предложен механизм сорбции, в соответствии с которым анион дицианаурата взаимодействует с отрицательно заряженной поверхностью РУВ. При этом принято, что поверхностный заряд углерода является результатом

¹ Использован высокотемпературный H-уголь, так как при его контакте с раствором pH изменился с 9,0 до 10,2.

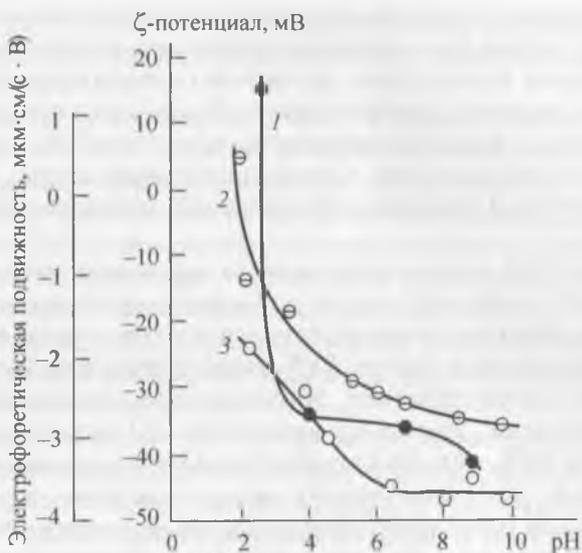


Рис. 24.7. Оценка заряда поверхности активного угля (1) по данным измерения зета-потенциала и РУВ (2, 3) — по данным измерения электрофоретической подвижности (определялась в растворе KNO_3 концентрацией 10^{-3} моль/дм³):
1 — активный уголь из кокосовой скорлупы [37];
2, 3 — углистая руда и нерастворимый остаток фракционирования РУВ

ца, что и определяло отрицательный заряд твердой поверхности в водной суспензии [38]. Кроме того, установлено, что указанные методы в ряде случаев не могут характеризовать полный заряд поверхности; так, при изменении знака заряда зета-потенциала поверхностный заряд сохраняет свой знак, при этом его абсолютное значение может даже увеличиться [39].

Значения сорбционной емкости РУВ и активированного угля, полученные в кислой области, вызывают сомнения. Так как баланс распределения золота между фазами в указанных экспериментах определялся по его анализу в водной фазе до и после контакта с сорбентами, результаты определения могла исказить реакция



Существенность правильного методического подхода к изучению РУВ хорошо видна при оценке исследований, посвященных определению влияния температуры на сорбцию золота из цианидных растворов. При изучении сорбции золота (I) углистым концентратом, не подвергавшимся фракционированию, определено [27], что адсорбция не зависит от температуры; в результате сделан вывод, что процесс имеет физический характер, определяемый дисперсионным взаимодействием.

В работе [22] установлена прямая пропорциональная зависимость между сорбцией золота углеродистым веществом и повышением температуры; в результате заключено, что по сравнению с активными углями в случае РУВ играет более значительную роль химическое взаимодействие, обусловленное наличием в руде гуминовой кислоты. Другие исследователи [35], используя фракционированные РУВ, установили отсутствие в них гуминовых кислот и заключили, что существенную роль в сорбции золота (I) играют химические взаимодействия, а механизм сорбции на активных углях и РУВ различен. Эти противоречивые данные подтверждают, во-первых, важность оценки РУВ по степени преобразованности и, во-вторых, показывают необходимость проведения сравнения РУВ с активными углями, соответствующими РУВ по структуре поверхности. Очевидно, что высокотемпературные угли, активированные водяным паром и имеющие чистую углеродную поверхность, являются неудачным объектом для сравнения со слабопреобразованными РУВ. Это замечание касается и обсуждаемых температурных зависимостей, которые у низкотемпературных активных углей могут иметь иной характер.

Следует также отметить, что высокотемпературные угли обладают восстановительной способностью по отношению к ионам золота, что обычно не учитывают разработанные модели сорбции [40]. Можно подчеркнуть и необходимость проведения экспериментов при одной и той же ионной силе раствора, играющей важную роль при сорбции дицианаурата активными углями [41]. При сравнении свойств РУВ и активных углей необходимо учитывать и другие отличия.

1. Если состав РУВ в результате увеличения степени преобразованности лишь приближается к структуре графита, то высокотемпературный активный уголь имеет чистую углеродную поверхность, т. е. является последним членом ряда преобразованности. Это видно из результатов опытов по изучению влияния температуры на сорбционную активность РУВ [35]. По мере роста степени преобразованности

разница в емкости РУВ по золоту (I) при повышении температуры постепенно уменьшается, а в случае активного угля происходит «инверсия» – емкость падает.

По сравнению с активными углями РУВ имеют значительно меньший размер – от тысячных долей до нескольких микрометров [42]. Это определяет меньшее влияние поровой структуры сорбента на процесс сорбции золота (I) и большее – внешней поверхности. Если принять, что в случае РУВ химический тип взаимодействия играет главную роль, становится понятным, что высокая сорбционная способность РУВ определяется развитой внешней поверхностью¹ [43].

Таким образом, следует ожидать, что в случае РУВ вклад физической и химической адсорбции смещен в пользу хемосорбции, а в случае активных углей – наоборот.

В частности, показано [41], что при повышении температуры от 298 до 353 К емкость активного угля по золоту (I) уменьшилась в 3 раза, а скорость поглощения увеличилась в 2 раза. Это указывает на падение содержания золота в угле, обусловленное физическим взаимодействием, и на рост взаимодействий, определяемых химическими связями. Так как баланс этих типов взаимодействий у активных углей смещен в пользу физической сорбции, суммарным результатом является падение емкости.

3. Гидрофильность твердой поверхности в указанном выше ряду будет снижаться по мере роста степени преобразованности за счет уменьшения количества кислых поверхностных оксидов. Так, показано, что при переходе от древесного к активному углю соотношение Q_v/Q_y (где Q_v – теплота смачивания водой; Q_y – теплота смачивания углеводородной жидкостью) изменяется от 2,1 до 0,34 [44], т. е. гидрофильность существенно уменьшается².

Повышение температуры также может изменить гидрофильность поверхности. Показано, что краевой угол при смачивании графита водой в интервале температур от 293 до 373 К может увеличиться на 5°, т. е. смачивание ухудшается [43].

4. Так как в ряде случаев размер включений РУВ составляет всего лишь 3–5 нм [42, 44], при контакте с цианидными золотосодержащими растворами это может приводить к резким изменениям кинетических и равновесных характеристик на наноуровне [46].

¹ Так как хемосорбция протекает с образованием монослоя, значительный массообмен можно получить только при развитой поверхности и высокой концентрации поверхностных оксидов.

² Для графита получено значение $Q_v/Q_y = 0,40$ [43].

Изложенное позволяет заключить, что для выводов о механизме сорбции дицианаурата РУВ существующих в настоящее время данных недостаточно.

Для подтверждения этого можно сослаться на исследование, в котором утверждается, что в процессе сорбции золота РУВ участвуют оба типа поверхностных кислородных групп – кислые и основные [47]. Этот вывод был сделан на основе воздействия на поверхность РУВ окислителей (HNO_3 , KMnO_4) и восстановителя ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), в результате сорбционная емкость РУВ снижалась на 30–60 %.

Учитывая изложенное выше, можно предположить, что обработка сильными окислителями снижала анионообменную способность природного сорбента, а обработка восстановителем снижала концентрацию поверхностных оксидов, т. е. уменьшала гидрофильность поверхности; в связи с этим вопрос об участии всех кислородных поверхностных групп в сорбции дицианаурата остается открытым.

Отмеченные несовпадения результатов изучения РУВ и сделанных на этой основе выводов можно объяснить отсутствием стандартизации при анализе исходных образцов. Эти несовпадения определяются как объективными причинами (различным происхождением керогена, уникальностью каждого его проявления в составе руд и пород, неоднородностью структуры углеродистого вещества, включая существование различных атомных модификаций углерода и др.), так и отсутствием единого методического подхода. Аналогичные соображения высказаны и в отношении изучения механизма сорбции дицианаурата на активном угле [48].

Для дальнейшего выяснения природы сорбции дицианаурата РУВ можно рекомендовать следующие направления исследований:

– ИК-спектрометрическое изучение поверхности РУВ, содержащей ион дицианаурата, для определения состава групп, участвующих в сорбции золота;

– количественное определение вклада физической и химической адсорбции в процесс поглощения золота РУВ. При оценке роли этих типов взаимодействия может помочь то обстоятельство, что в случае ионов, химически связанных с поверхностью и вносящих вклад в поверхностный заряд, изотермы адсорбции обычно близки к кривым полулогарифмического типа, кроме того, при физической адсорбции наблюдается положительный тепловой эффект, приближенно равный теплоте конденсации (т. е. нескольким килоджоулям на моль). Теплота реакции в процессах хемосорбции применительно к рассматриваемым объектам составляет обычно 10–60 кДж/моль [33];

— определение зависимости скорости сорбции от температуры и интенсивности перемешивания для ряда образцов РУВ различной степени преобразованности. Эти эксперименты, вероятно, могут установить режим протекания процесса сорбции (диффузионный, кинетический или смешанный) и выявить технологические факторы, с помощью которых можно влиять на скорость поглощения золота РУВ;

— проведение экспериментального сравнения свойств РУВ с низко-температурными активными углями.

Библиографический список

1. *Feldtman W.* // Trans. Inst. Min. Metall. 1914/1915. Vol. 5, N 24. P. 329–339.
2. *Avery P.* // Mining and Scientific Press. 1916. Apr. 8. P. 514–516.
3. *Miller J.* et al. // Advances in gold ore processing / ed. M. Adams. — Amsterdam : Elsevier, 2005. P. 937.
4. *Меретуков М. А.* Золото и природное углеродистое вещество. — М. : Руда и Металлы, 2007. — 112 с.
5. *Koch R., Thurgate S., Sergeant A.* et al. // Phys. Energy Stud. Murdoch Univ. 2002. Progr. Rep. P. 02–074.
6. *Hausen D.* // J. Metals. 1989. Vol. 41, N 4. P. 44–47.
7. *Guay W.* Gold and silver: leaching, recovery and economics / ed. W. Schlitt, W. Larson, J. Hiskey. — New York : SME-AIME, 1981. P. 17–32.
8. *Osseo-Asare K., Afenya P., Abotsi G.* Precious metals — mining, extraction and processing / ed. V. Kadryk, D. Corrigan, W. Liang. — Warrendale : TMS-AIME, 1984. P. 125–144.
9. *Санакулов К. С., Мустакимов О. М., Рузиев Н. Р., Зимин А. В., Арустамян М. А., Арустамян К. М.* Обогащение крупнозернистого материала при переработке золотосодержащих руд с применением схем и оборудования ЗАО «НПО «РИВС» // Горный журнал. 2010. № 10. С. 60–63.
10. *Parnell J.* // Miner. Depos. 2001. Vol. 36. P. 689–699.
11. *Mossman D., Thompson-Rizer C.* // Precamb. Res. 1993. Vol. 61. P. 171–179.
12. *Jehlicka J., Urban O., Pokorny J.* // Spectrochim. Acta A. 2003. Vol. 59. P. 2341–2352.
13. *Новгородова М. И.* Самородные металлы в гидротермальных рудах. — М. : Наука, 1983. — 287 с.
14. *Томсон И. Н., Полякова О. П., Полохов В. П., Митюшкин Н. Т.* // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1989. № 8. С. 78–88.
15. *Mantell C.* Carbon and graphite handbook. — New York : Intersci. Publ., 1968. P. 8–21.

16. Фридман И. Д., Савари Е. Е., Демина Н. Н. // Цветные металлы. 1979. № 9. С. 104–106.
17. Stenebraten J., Johnson W., McMullen J. // Miner. Metall. Proc. 2000. Vol. 17, N 1. P. 7–15.
18. Stenebraten J., Johnson W., Brosnahan D. // Miner. Metall. Proc. 1999. Vol. 16, N 3. P. 37–43.
19. Hausen D., Buckham C. // Proc. 2th Int. Congr. Appl. Mineralogy / ed. W. Park, D. Hausen, R. Hagni. – Warrendale : AIME, 1985. P. 833–856.
20. Pierson H. Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes. – Park Ridge : Noyes Publ., 1993. P. 46–49.
21. Плаксин И. Н., Юхтанов Д. М. Гидрометаллургия. – М. : Metallurgizdat, 1949.
22. Зайцева М. Л., Ивановский М. Д., Ларина Н. К. // Цветные металлы. 1973. № 1. С. 77–79.
23. Anon // Eng. Min. J. 1968. Vol. 169, N 9. P. 146–150.
24. Radtke A., Scheiner B. // Econ. Geol. 1970. Vol. 65. P. 87–102.
25. McDougall G., Hancock R. // Gold Bull. 1981. Vol. 14, N 4. P. 138–153.
26. Cho E., Pitt C. // Metall. Trans. B. 1979. Vol. 10B. P. 159–164.
27. Муллов В. М., Лодейщиков В. В. Гидрометаллургия золота / под ред. Б. Н. Ласкорина. – М. : Наука, 1980. С. 97–102.
28. Курский А. Н., Попова Н. Е., Шварцман С. И. Переработка труднообогатимых руд и концентратов // Тр. ЦНИГРИ. 1984. Вып. 194. С. 62–69.
29. Кузин И. А., Страшко Б. К., Мироненко В. М., Зарубин О. В. // Ионный обмен и иониты / под ред. Г. В. Самсонова. – Л. : Наука, 1970. С. 178–182.
30. Гриссбах Р. Теория и практика ионного обмена : пер. с нем. – М. : Иностранная литература, 1963. – 499 с.
31. Зверев В. М., Белоцерковский Г. М., Плаченев Т. Г. // Ионный обмен и иониты / под ред. Г. В. Самсонова. – Л. : Наука, 1970. С. 173–178.
32. Кузин И. А., Таушканов В. П., Мироненко В. М., Миронов А. Н. // Ионный обмен и иониты / под ред. Г. В. Самсонова. – Л. : Наука, 1970. С. 182–186.
33. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение : пер. с нем. – Л. : Химия, 1984. – 216 с.
34. Корчагина Ю. П., Четверикова О. П. Методы исследования рассеянного органического вещества осадочных пород. – М. : Недра, 1976. – 229 с.
35. Фридман И. Д., Савари Е. Е., Демина Н. Н. и др. // Журн. прикл. химии. 1980. Т. 53, № 9. С. 1985–1990.
36. Фридман И. Д., Клюева Н. Д., Демина Н. Н., Землянская В. Я. // Журн. прикл. химии. 1985. Т. 58, № 7. С. 1457–1462.
37. Dixon S., Cho E. H., Pitt C. H. // AIChE Symp. Ser. 1978. Vol. 74. P. 75–83.
38. Parks G. // Adv. Chem. Ser. 1967. N 67. P. 121–160.

39. Ликлема Я. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел : пер. с англ. — М. : Мир, 1986. С. 261–288.
40. Иванова Л. С., Грабовский А. Н., Грабчак С. Л. и др. Гидрометаллургия золота / под ред. Б. Н. Ласкорина. — М. : Наука, 1980. С. 93–97.
41. Fleming C., Nicol M. // SAIMM J. 1984. Vol. 84, N 4. P. 85–93.
42. Nice R. // Can. Min. J. 1971. June. P. 41–49.
43. Сумм Б. Д., Горюнов Ю. В. Физико-химические основы смачивания и растекания. — М. : Химия, 1976. — 131 с.
44. Зимон А. Д. Адгезия жидкости и смачивание. — М. : Химия, 1974. — 413 с.
45. Zumberge J., Sigleo A., Nagy B. // Miner. Sci. Eng. 1978. Vol. 10. P. 223–246.
46. Меретуков М. А. // Цветные металлы. 2005. № 9. С. 19–29.
47. Фридман И. Д., Файзуллина Е. М., Клюева Н. Д., Тарасова Т. А. // Журн. прикл. химии. 1982. Т. 55, № 1. С. 7–11.
48. Меретуков М. А. // Цветные металлы. 2004. № 7. С. 32–36.

Глава 25. Аналитическое сопровождение технологических операций при переработке золотосодержащих руд

25.1. Общие положения

Наиболее раннее упоминание о применении пробирного анализа золота приводится в глиняной таблице с клинописным текстом (Месопотамия, середина II тыс. до н. э.) [1]. В этот период содержание золота в сплавах определяли двумя способами [2]: по эквивалентной массе относительно чистого серебра (метод Архимеда) и по потере массы при плавке в печи. Разделение благородных металлов при опробовании могло происходить за счет добавления поваренной соли и образования хлорида серебра, который затем отмывали водой. Другим вариантом могло быть воздействие расплавленного свинца с последующим ликвационным разделением благородных металлов [2]. В последнем случае косвенным показателем качества опробования служило изменение цвета сплава.

В Семне (Судан) обнаружены детали двух весов, изготовленных около 1850 г. до н. э. [3], а в Уронарти (в нескольких километрах от Семны) были найдены каменные «разновесы», также использовавшиеся для взвешивания золота [4]. Их масса составила 92,43; 86,26 и 61,43 г. При делении этих чисел на количество рисок, высеченных в камне, получается единица массы (13,28 г), использовавшаяся в Египте при взвешивании золота [5].

Во времена Римской империи при опробовании партий золота точность взвешивания составляла $\pm 0,1$ г [1].

Наиболее ранние упоминания об использовании пробирного камня относятся к Египту (XII в. до н. э.) [5]. Примечательно, что все три способа анализа на золото, применявшиеся в древности (по плотности, по цвету и с помощью окислительной свинцовой плавки) продолжают использовать в условиях современных лабораторий.

В настоящее время для предварительной оценки поведения золота при различных вариантах технологического процесса используют комбинированный химико-минералогический анализ. Кроме того,

периодические анализы исходной руды, полупродуктов и хвостов переработки в условиях действующего производства необходимы для сохранения оптимальных показателей извлечения золота и обнаружения причин, приводящих к их ухудшению.

Обычный набор аналитических операций, используемых при диагностировании золотосодержащих руд, схематично показан на рис. 25.1. Основными операциями являются [6, 7]:

- определение содержания золота и серебра пробирной плавкой и анализ содержания цветных металлов, серы и углерода для составления полного баланса золота и степени его распределения в обычных вмещающих минералах;

- выявление природы видимого золота, включая идентификацию и характер распределения всех золотосодержащих минералов, установление их granulometрии, состава, степени раскрытия и характера связи с другими минералами для определения требуемой степени измельчения и пригодности руды для переработки в условиях данного производства;

- количественная оценка различных фракций золота (в свободном состоянии), ассоциированного с сульфидами, оксидами/силикатами и углеродистым веществом, для определения максимального количества золота, которое может быть извлечено гравитацией, флотацией, прямым цианированием или комбинированием этих процессов;

- количественное определение субмикроскопического золота в сульфидных и других минералах для установления содержания золота, которое может быть извлечено только при условии кондиционирования руды (био-, термо- или автоклавное окисление);

- определение промышленно значимых концентраций других ценных составляющих руды (серебро, медь, платиновые металлы и др.) и наличия «вредных» минералов (талък, серпентин, графит и др.), цианисидов, поглотителей кислорода, глин и водорастворимых минералов, их идентификация, установление количества, характера распределения и степени вскрываемости;

- оценка сорбционного потенциала углеродистого вещества и минералов породы;

- определение возможных каналов повышенных потерь золота с хвостами и мер по предотвращению этих потерь.

В табл. 25.1 приведены данные, характеризующие аналитические методы, обычно применяемые для химико-минералогического изучения золотосодержащих руд [6, 7]. Эти методы могут использоваться по отдельности, однако наиболее ценная информация поступает при их независимом совместном использовании.



Рис. 25.1. Схема поэтапного минералогического изучения золотосодержащих проб [6]

Таблица 25.1

Аналитические методы, используемые при минералогическом изучении золотосодержащих руд [6]

Метод	Обозначение	Предел обнаружения	Область применения
Пробирный анализ	FA	0,1–50 г Au/т	Определение всех форм золота
Пробирный анализ и атомно-абсорбционный анализ	FA-AA	0,001 г Au/т	Определение всех форм золота
Диагностическое цианирование	CN	—	Определение цианируемого золота
Гравитационное концентрирование	GC	—	Выделение золота и вмещающих минералов
Кислое диагностическое выщелачивание	ADL	—	Определение золота, ассоциированного с карбонатами, силикатами и сульфидами
Оптическая микроскопия	OMS	~0,5 мкм	Систематическое сканирование частиц золота, идентификация минералов, определение их состава и генезиса
Автоматизированная цифровая система изображений	ADIS	—	Сканирование и измерение включений золота
Сканирующая электронная микроскопия	SEM	Полуколичественный	Сканирование золота, идентификация минералов, изучение морфологии поверхности
Сканирующая электронная микроскопия с анализатором изображения	SEM-IA	1,5–3,0 мкм	То же
Электронно-зондовый микроанализ	EPMA	0,1 % EDX* ¹ , 0,02 % WDX* ²	Анализ состава золота и вмещающих минералов
Динамическая масс-спектрометрия вторичных ионов	D-SINS	10 ⁻⁶	Количественное определение и получение изображения золота в FeO _x и силикатах

Метод	Обозначение	Предел обнаружения	Область применения
Протон-индуцированная рентгеновская эмиссионная спектрометрия	μ -PIXE	10^{-6}	Количественное определение и получение изображения золота в сульфидах и силикатах
Лазерно-абляционная микрозондовая масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой	LAM-ICP-MS	10^{-9}	Количественное определение золота в сульфидах, силикатах и оксидах
Времяпролетная лазерная ион-масс-спектрометрия	TOF-LIMS	10^{-6}	Количественное определение поверхностного золота, изучение химии поверхности
<p>*¹ EDS – рентгеноспектральный анализ с энергетической дисперсией. *² WDX – рентгеноспектральный анализ с волновой дисперсией.</p>			

Диагностическое выщелачивание используется для идентификации форм нахождения золота в рудных объектах. Эта цель достигается с помощью поэтапного селективного растворения минералов окисляющими кислотами с последующим растворением освободившегося золота в цианидном растворе [8, 9].

Этот метод, позволяющий установить распределение золота между различными минеральными фазами, был использован, в частности, для диагностирования поведения золота и его минералов при пенной флотации [10], при установлении влияния различных реагентов на показатели действующего завода [11] и для идентификации причин упорности золотосодержащих руд [12].

Пробирный анализ является традиционным методом определения золота и служит необходимым элементом многозвенного химико-минералогического изучения руды, давая информацию об общей объемной концентрации золота и дополняя другие аналитические методы.

Наиболее используемыми гравитационными аналитическими методами являются: разделение в тяжелых средах, отсадка, обогащение на качающихся столах и гидросепарация [13, 14]. Для обработки проб руды большой массы используют столы Вильфлея и концентраторы «Кнельсон», а для прецизионных исследований – отсадочные маши-

ны и гидросепараторы [13–15]. В частности, при использовании отсадки можно получать концентрат массой 100–500 мг, пригодный для минералогического изучения золота. Применение гидросепараторов позволяет получать степень обогащения тяжелых минералов вплоть до 10^4 для образцов массой от 5 до $2 \cdot 10^3$ г.

Отражательная световая микроскопия остается широко используемым методом анализа в технологической минералогии золота [7]. Для зерен свободного золота разрешающая способность этого метода составляет ~ 2 мкм, а для включений – $\sim 0,5$ мкм при увеличении 500. Для идентификации золота и различных минералов используют сразу несколько показателей: отражательную способность поверхности, цвет, контрастность изображения, спайность и другие характеристики. Кроме того, метод позволяет получать данные о составе и степени раскрытия различных минералов, что важно в случае, если руда содержит более одного минерала – носителя золота и/или минералы с другими ценными металлами.

В последнее время для обнаружения тонких отличий в химическом состоянии золота и поверхности различных минералов используют микронзондовую технику, дополняемую сканированием и автоматизированным анализом изображения. В качестве примера на рис. 25.2 (см. приложение 5) [16] показано изображение поверхности пирротина, полученное с помощью сканирующего туннельного микроскопа (STM), где видны адсорбционные центры с разрешением на уровне десятых долей нанометра.

Сравнительно новым методом является компьютерная микрофотография, использующая проникающее рентгеновское облучение для изучения внутренних свойств различных объектов. Контрастность получаемого изображения достигается за счет разницы в поглощении рентгеновских лучей, обусловленной неравномерным распределением плотности вещества внутри изучаемого объекта. Этот метод используют для идентификации зерен золота, имеющих высокую плотность, в составе золотых руд [17, 18] и для изучения адсорбции цианида золота пористой структурой активных углей [19].

Для уменьшения влияния человеческого фактора на показатели анализа, повышения скорости аналитических определений и расширения возможностей при изучении золотосодержащих руд в последнее время все большее значение приобретает автоматизированное минералогическое оборудование [20]. Использование этого оборудования (в основном на базе SIMS и SEM), позволяющего диагностировать формы нахождения золота в рудах, производится в рамках различных методических подходов [15, 21, 22]. Среди автоматизированного

минералогического оборудования можно отметить два (QEMSCAN¹ и MLA²), которые используют в промышленности для идентификации видимого золота и оптимизации технологического процесса [20, 23].

Использование микрозондов (протонных, ионных и др.) позволило идентифицировать невидимое золото, локализованное на поверхности и в объеме сульфидных и других минералов, с точностью вплоть до первых миллиграммов на тонну руды [24]. Это аналитическое оборудование (в ряде случаев полуавтоматизированное) также применимо к различным полупродуктам металлургического производства и отвалам. Начало использования микрозондовой техники для обнаружения и диагностирования природного золота наноразмерного масштаба практически совпало с появлением туннельного микроскопа (1981), обусловившего развитие различных направлений нанонауки и нанотехнологий.

Применение этой аналитической техники нового поколения позволило установить, что в ряде минералов содержание невидимого золота может достигать 15,5 кг/т, причем золото либо входит в структуру минерала в химически связанном состоянии, либо находится в виде металлических включений коллоидного размера.

Для обнаружения и определения природы невидимого золота в настоящее время используют электронный микрозонд, методы SEM, TEM, PIXE, SIMS, TOF-LIMS, мессбауэровскую спектроскопию и автордиографию [24]. Так, с помощью SEM показано, что в месторождениях карлинского типа золото полностью ассоциировано с тонким (1–20 мкм) слоем мышьяковистого пирита, покрывающего пирит (рис. 25.3 (см. приложение 5) [16]).

SIMS-анализ, имеющий предел обнаружения 0,2 г Au/т пирита, наиболее приемлем для количественного определения невидимого золота в обычных сульфидах и металлургических полупродуктах; с его помощью в отдельных зернах минералов можно различать включения золота размером 10–20 нм на глубине 0,5–1,0 мкм. Данным методом впервые была обнаружена тесная ассоциация невидимого золота с мышьяком в пирите [21, 25–27]. Это обстоятельство имеет значение для технологии, так как мышьяковистый пирит $\text{Fe}(\text{As}, \text{S})_2$ окисляется быстрее пирита, поэтому хуже флотуруется, но лучше взаимодействует с химическими реагентами на стадии предварительной обработки. С помощью SIMS-анализа показано, что бактерии *T. ferrooxidans* селективно атаку-

¹ QEMSCAN – quantitative evaluation of mineralogy by scanning electron microscope.

² MLA – mineral liberation analysis.

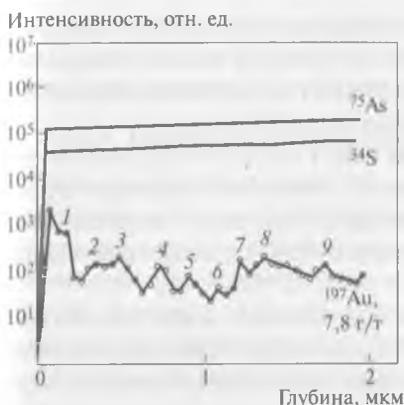


Рис. 25.4. Ионнозондовый профиль, показывающий изменение содержания ^{75}As , ^{34}S и ^{197}Au при увеличении глубины зондирования зерна арсенипирита. Цифры 1–9 на ломаной линии характеризуют коллоидные включения золота. Время достижения глубины 2 мкм — 16 мин

ют те участки поверхности пирита и арсенипирита, которые обогащены золотом и мышьяком [25].

Минимальный размер поля, который можно анализировать, используя SIMS, составляет 25×25 мкм. Этот анализ является разрушающим, с его помощью могут быть диагностированы закрытые субмикроскопические включения размером в сечении до 20 нм. Метод SIMS имеет преимущество перед другими: он позволяет отдельно определять золото, находящееся в виде твердого раствора и в виде дискретных частиц коллоидного размера (рис. 25.4), которые частично цианируются после тонкого измельчения [25]. Разница между этими двумя состояниями может проявиться и при сульфидной флотации, так как золото в виде твердого раствора входит в состав

пирита и/или арсенипирита, в то время как коллоидное золото может входить в состав нескольких минералов, включая порообразующие.

Метод TOF-LIMS, имеющий разрешающую способность на уровне 0,01 г Au/т, является идеальным инструментом для идентификации поверхностных образований наномасштаба, отрицательно влияющих на скорость и полноту растворения золота. В частности, сравнительные анализы загрузки и кеков цианирования позволили идентифицировать ряд поверхностных веществ, пассивирующих растворение золота [25].

С помощью мессбауэровской спектроскопии было определено, что невидимое золото в минералах может находиться в химически связанной форме, легко распознаваемой в спектре [28]. Метод позволяет диагностировать минеральные формы золота в составе данной руды, его применимость ограничивается содержаниями золота на уровне 20–50 г/т [25]; для изучения образца, содержащего 300–1000 г Au/т, требуется 24 ч.

Еще один метод — HRTEM дает возможность диагностировать золото в арсенипирите почти на атомном уровне (кластеры, состоящие из нескольких атомов), его разрешение составляет 0,2 нм [29]. Метод HRTEM применен, в частности, к изучению руды карлинского типа [30]; показано, что

легко обнаруживались зерна золота с условным диаметром 5 нм. Метод непригоден для составления металлургического баланса золота из-за малой площади сканирования ($<1 \text{ мм}^2$), однако очень полезен при определении коллоидного золота в образцах, содержащих более 100 г/т Au.

Электронно-зондовый микроанализ имеет предел обнаружения золота в пирите 200 г/т, при качественном анализе этот показатель можно снизить до 10 г/т [31]. Вместе с тем метод не позволяет обнаруживать скрытые включения субмикроскопического золота в области размеров от 20 до 100 нм.

Метод PIXE наиболее пригоден для определения концентрации невидимого золота в кварце и карбонатах, что не может быть сделано с помощью SIMS из-за отсутствия у этих минералов электропроводности. Для локализации места нахождения частиц невидимого золота (пределы обнаружения 3–6 г/т на глубине до 30 мкм) используется энергия протонов до 3 МэВ. В частности, реализован PIXE-анализ кристаллического кварца (кремнистый сланец) и частиц карбонатных минералов, содержащих коллоидное золото, в составе карлинских руд – спектр углеродистой частицы кремнезема ($\text{FeS}_2 < 1\%$) приведен на рис. 25.5 [21].

Все эти методы не являются экспрессными (информация поступает через одну-две недели) и требуют для статистической достоверности работу с 25–100 образцами (зернами). Вместе с тем полученная этими

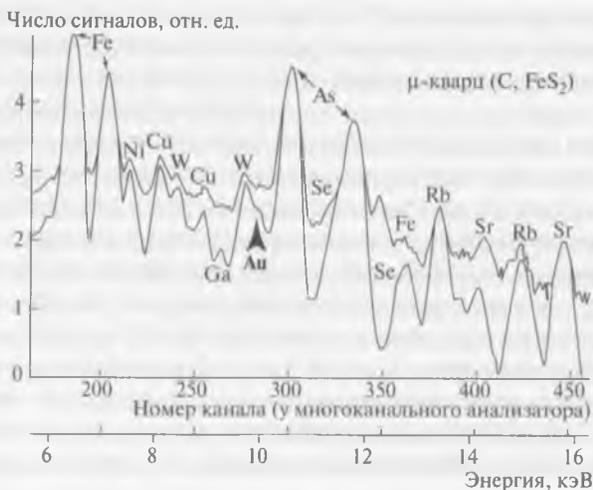


Рис. 25.5. Протон-микронзондовый спектр микрокристаллического зерна кварца со следами графитизированного углерода и пирита. Концентрация золота – 20 г/т. Верхний спектр характеризует все выявленные элементы, а нижний спектр очищен от «фона»

методами информация о невидимом золоте не может быть дублирована другими способами и имеет определяющее значение при выборе стратегии переработки руд карлинского и ряда других типов.

25.2. Минералогический баланс золота [21, 25, 32]

Распределение золота по конкретным минералам определяется суммированием количеств различных форм золота. Так, количество видимого золота в отсутствие активного углерода определяется по извлечению при прямом цианировании тонкоизмельченного образца (80–90 % класса –10 мкм). При таком измельчении часть золота, находящегося в виде включений в минералах, будет минимальной.

Минералогическое распределение невидимого золота определяется по его средней концентрации в каждом минерале (с помощью ионного или протонного зонда) и по содержанию в руде данного минерала. Последний показатель устанавливается элементным химическим анализом или с помощью анализа изображения; содержание рудообразующих минералов обычно определяют по данным рентгено-флуоресцентного анализа. Таким образом, носители невидимого золота классифицируют в соответствии с содержанием в них золота и характерными особенностями поведения (по отношению к специфическим процессам) с высокой степенью достоверности. Фракция невидимого золота определяется суммированием количеств субмикроскопического золота в каждом из анализируемых минералов, а суммирование содержаний видимого и невидимого золота соответствует (в идеале) количеству золота, определенному валовым анализом.

Подавляющее число из проведенных на реальных объектах минералогических балансов, подсчитанных на основе данных о распределении золота, отличаются не более чем на 10 % от данных химического валового анализа. Степень достоверности этих балансов высока из-за независимого определения золота, находящегося в видимой и невидимой формах.

Использование данных диагностического цианирования для определения общего видимого золота дает более высокую точность, чем анализ изображения, так как при выщелачивании используются образцы большего размера и, кроме того, растворяется подавляющее большинство зерен золота размером <1,5 мкм. Точность при определении распределения невидимого золота является функцией распределения концентрации золота в минерале и числа анализируемых частиц. При наличии частиц одного типа для получения достоверных данных достаточно изучить распределение 20 частиц. На практике для большинства руд необходимо изучать 50–100 частиц, так как стати-

стические данные может исказить наличие агрегатов, состоящих из двух и более частиц различного вида.

Знание распределения золота по размерам и характера его ассоциации с минералами дает информацию, позволяющую уменьшить число экспериментов по диагностическому цианированию, проводимых с целью установления оптимальных параметров измельчения и цианирования (например, определения минимума эффективного времени удерживания в данном аппарате).

Типичная информация, получаемая при изучении минералов золота, включает:

- факт наличия или отсутствия бимодального (золото – минерал) распределения по размерам;

- установление характера распределения по размерам (широкий или узкий);

- определение возможной ассоциации малых зерен золота с минералом, который может быть предварительно сконцентрирован для доизмельчения;

- определение возможного концентрирования золота вдоль границ раздела зерен сульфидных и породообразующих минералов (что может обусловить потери при предварительном концентрировании);

- выявление ассоциаций с минералами-цианисадами.

Полный минералогический баланс золота, когда он совмещен с установлением распределения по размерам, состава и ассоциации минералов – носителей золота, а также характеристик таких вредных компонентов, как активный углерод и минералы-цианисиды, дает количественную информацию, используемую для:

- выбора оптимальной технологии;

- установления извлечения золота, максимального для данной технологии;

- проведения испытаний различного масштаба;

- выявления параметров регулирования таких процессов, как флотация, цианирование, обжиг, биовыщелачивание или автоклавное окисление.

Библиографический список

1. *Oddy A.* // *Gold Bull.* 1983. Vol. 16, N 2. P. 52–59.
2. *Levey M.* // *Chymia.* 1959. Vol. 5. P. 31–36.
3. *Vercouter J.* // *Kush.* 1959. Vol. 7. P. 120–153.
4. *Notton J.* // *Techn. Memo. (Metallurgy Grp) Johnson Matthey.* 1971. Vol. 87. P. 1–7.

5. *Petrie W.* Ancient weights and measures. — London : British School Archaeol., 1926. P. 17–18.
6. *Chryssoulis S., McMullen J.* Advances in gold ore processing / ed. M. Adams. — Amsterdam : Elsevier, 2005. P. 21–67.
7. *Zhou J., Cabri L.* // *J. Metals*. 2004. July. P. 49–52.
8. *Goodall W., Scales P., Butcher A.* // *Miner. Eng.* 2005. Vol. 18. P. 877–886.
9. *Lorenzen L., Tumility J.* // *Miner. Eng.* 1992. Vol. 5. P. 503–512.
10. *Teague A., Swaminathan C., van Deventer J.* // *Miner. Eng.* 1998. Vol. 11. P. 523–533.
11. *Lorenzen L., van Deventer J.* // *Miner. Eng.* 1992. Vol. 5. P. 1377–1387.
12. *Lorenzen L., van Deventer J.* // *Miner. Eng.* 1993. Vol. 6. P. 1013–1023.
13. *Cabri L.* // *Proc. 36th Ann. Meet. Can. Miner. Processors.* — Ottawa : CMP, 2004. P. 189–198.
14. *Rudashevsky N., Caruti G., Andersen J.* et al. // *Trans. Inst. Min. Metall.* 2002. Vol. 111. P. B87–B94.
15. *Zhou J., Jago B., Martin C.* // *Proc. 36th Ann. Meet. Can. Miner. Processors.* — Ottawa : CMP, 2004. P. 199–226.
16. *Меретуков М. А.* Золото: химия, минералогия, металлургия. — М. : Руда и Металлы, 2008. — 528 с.
17. *Lin C., Miller J.* // *Int. J. Miner. Proc.* 1996. Vol. 47. P. 61–73.
18. *Kyle J., Ketcham R.* // *Econ. Geol.* 2003. Vol. 98. P. 1697–1701.
19. *Pleysier R., Dai X., Wingate C., Jeffrey M.* // *Miner. Eng.* 2008. Vol. 21. P. 453–462.
20. *Goodall W., Scales P.* // *Miner. Eng.* 2007. Vol. 20. P. 506–517.
21. *Chryssoulis S., Cabri L.* // *Trans. Inst. Min. Metall.* 1990. Vol. 99. P. C1–C10.
22. *Henley K.* Extractive metallurgy of gold and base metals. — AusIMM, 1992. P. 177–194.
23. *Pirrie D., Butcher A., Power M.* et al. // *Forens. Geosci.* 2004. Vol. 232. P. 123–136.
24. *Harris D.* // *Miner. Depos.* 1990. Vol. 25. P. S3–S7.
25. *Chryssoulis S., Dunne R., Coetzee A.* // *J. Metals*. 2004. July. P. 53–57.
26. *Dimov S., Chryssoulis S.* // *Appl. Surf. Sci.* 2003. Vol. 203/204. P. 235–237.
27. *Vaughan J.* // *J. Metals*. 2004. July. P. 46–48.
28. *Wagner F., Marion P., Regnard J.* // *Proc. Int. Conf. «Gold'100»* / ed. C. Fivaz, R. King. — Johannesburg : SAIMM, 1986. Vol. 2. P. 435–443.
29. *Cabri L., Chryssoulis S., de Villiers J.* et al. // *Can. Miner.* 1989. Vol. 27. P. 353–362.
30. *Bakken B.* // *Econ. Geol.* 1989. Vol. 84. P. 171–179.
31. *Graham J., Just J., Nguyen G.* // *Proc. Int. Conf. «Perth Gold 1988».* — Perth : Randol, 1988. P. 137–140.
32. *Cabri L.* // *Miner. Mag.* 1992. Vol. 56. P. 289–308.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Поведение воды и водных растворов в нанопорах

Структура воды в порах наноразмера существенно изменяется за счет перекрывания двойного электрического слоя, вызывающего уменьшение диэлектрической постоянной [1] и увеличение вязкости [2, 3]. Активность воды в нанопорах значительно меньше, что стимулирует реакции комплексообразования и восстановления. В свою очередь, изменение диэлектрической постоянной воды влияет на энергию сольватации ионов, что сказывается на термодинамических и кинетических характеристиках химических реакций [4, 5]. При уменьшении размера пор до нескольких нанометров снижается разница между значениями констант поверхностной кислотности ($\Delta pK = pK_2 - pK_1$), что определяет более высокую плотность поверхностного заряда и увеличение сорбционной способности по отношению к различным ионам [4].

Стесненные условия, в которых находятся водные пленки в порах наноразмера, определяют увеличение бренстедовской кислотности, поэтому молекулы воды более подвержены диссоциации с выделением в раствор протона [1]. При уменьшении размера нанопор способность к зарядышеобразованию снижается, а порог пересыщения увеличивается [6].

При уменьшении размера до нескольких нанометров плотность поверхностной энергии в порах значительно увеличивается — это усиливает их сорбционную способность. Вычисления показали, что при уменьшении размера пор до 10 нм значения коэффициентов адсорбции ионов более чем на два порядка превышают значения, полученные при адсорбции в свободных (нестесненных) условиях [1]. Конкуренция межатомных сил в жидкости и на границе раздела твердое — жидкость определяет возникновение неоднородного профиля плотности, изменение термодинамических и транспортных свойств жидкости.

Так, например, вода в нанопорах не кристаллизуется при снижении температуры до $-50\text{ }^\circ\text{C}$, а ее выпаривание происходит ступенчато при температурах 120 и $150\text{ }^\circ\text{C}$, что характеризует наличие нескольких существующих состояний воды [7].

Вычисления энергии, проведенные для пор диаметром менее 1 нм, показали следующее [8–12]:

- с уменьшением диаметра пор электропроводность внутрипоровых растворов увеличивается, однако быстро снижается до нуля, когда противоположно заряженные ионы разъединены и не могут образовывать ионные пары;

- с увеличением концентрации ионов в нанопорах значения коэффициентов их диффузии уменьшаются. В наиболее узких каналах растет способность к образованию ионных пар и кластерных структур, меньше сольватация и взаимодействия на основе водородной связи;

- электростатическое взаимодействие ионов в узких порах, заполненных водным раствором, значительно сильнее, чем в обычных условиях, что благоприятно сказывается на образовании ионных пар. Этот эффект проявляется даже для сильных электролитов, полностью диссоциирующих на ионы в «объемных» растворах.

Изучены структура и свойства молекул воды и ионов металлов, находящихся в нанопорах активного углеродного волокна. С помощью методов, основанных на рентгеновской дифракции, малоугловом рассеивании рентгеновских лучей, рентгеновской абсорбции и на молекулярном моделировании, показано, что молекулы воды в нанопорах образуют кластерные структуры, а ионные растворы (на основе Rb^+ , Cu^{2+} и Fe^{3+}) характеризуются снижением числа гидратации и расстояния между ионами и молекулами воды [13].

Условия фазовых переходов для веществ, адсорбированных в узких порах, также существенно отличаются от условий сосуществования макроскопических фаз. В частности, потенциал стенок нанопор меняет условия капиллярной конденсации, уменьшая ее критическую температуру [14–18]. На процесс конденсации адсорбата влияют также неоднородность стенок нанопор и их распределение по размерам [19]. Анализ фазовых диаграмм процесса расщепления адсорбата в щелевидных и цилиндрических порах показал, что размер пор начинает влиять на критическую температуру конденсации при ширине поры менее 30–40 диаметров молекулы адсорбата в щелевидных порах и менее 70–80 диаметров молекулы адсорбата в цилиндрических порах [20–23]. Характер фазовых диаграмм зависит от соотношения потенциалов взаимодействия молекул адсорбата со стенками пор и между собой [21, 24].

Уравнения гидродинамики неприменимы к процессам переноса в узких порах из-за наличия резких градиентов плотности и скоростей как по нормали к поверхности, так и вдоль направления течения. В та-

ких порах все транспортные характеристики адсорбата отличаются от их значений в объемах паровой и жидкой фаз [18, 24].

Влияние стенок наноканалов на молекулы поровой жидкости определяет бимодальное поведение воды и водных растворов, которые сохраняют свойства жидкого состояния (разупорядоченность и подвижность), но приобретают свойство твердых тел (анизотропию).

В порах, имеющих размер свыше 2 нм, вода сохраняет объемные свойства [25], однако при меньших размерах происходит снижение значений коэффициента диффузии, проявление неоднородности профиля плотности и распределение воды в виде кластеров [26].

По данным ядерного магнитного резонанса при +20 °С, на наномасштабном уровне реальная структура «жидких» систем Na – H₂O и Ca – H₂O в поровой структуре клиноптилолита Na₆[Al₆Si₃₀O₇₂] · 22H₂O и гейландита Ca₄[Al₈Si₂₈O₇₂] · 24H₂O обусловлена условиями квантового ограничения на стенках нанопор и определяется водородными связями молекул воды с атомами кислорода на поверхности каркаса минералов (рис. 1.П.1) [27–29].

В «твердом» состоянии расположение молекул воды обусловлено ион-дипольным взаимодействием с катионами Na⁺ и Ca²⁺. Данные выводы, подтвержденные с помощью калориметрии, указывают на то, что переход жидкое – твердое для веществ в наноканалах является фазовым переходом.

С помощью методов рентгеновской дифракции и малоуглового рентгеновского рассеивания также показано, что молекулы воды в углеродных нанопорах образуют структуру, обладающую свойствами твердого тела [30].

С использованием молекулярно-динамического моделирования изучены транспортные свойства (коэффициент диффузии и вязкость) воды, находящейся в гидрофобных нанопорах (круглого и щелевидного вида). Показано, что значения коэффициента диффузии существен-

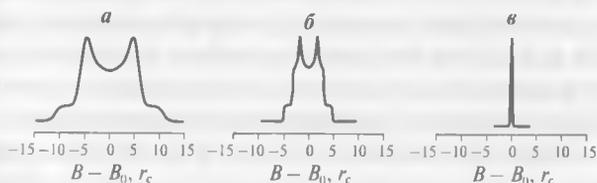


Рис. 1.П.1. Сопоставление типичного спектра ядерного магнитного резонанса нановоды (б) с аналогичными спектрами гомогенных состояний — твердого (а) и жидкого (в)

но ниже, а вязкости — значительно выше, чем в объеме. Определено, что на эти показатели в поровом пространстве сильное влияние оказывают температура и плотность жидкости. При уменьшении площади поперечного сечения нанопоры происходит переход от гомогенного профиля плотности воды к неоднородному — вплоть до образования кластеров [31].

Скорость потока жидкостей в наноканалах значительно выше, чем это предсказывается классической теорией [32]. Так, например, экспериментально определено, что скорости потока жидкостей в нанотрубках диаметром ~7 нм на 4–5 порядков выше, чем в макроусловиях, причем скорость потока не снижалась при увеличении вязкости жидкости [33].

Библиографический список

1. *Sposito G., Prost R.* // Chem. Rev. 1982. Vol. 82. P. 553–573.
2. *Low P.* // Soil Sci. 1979. Vol. 43. P. 651–658.
3. *Дерягин Б. В., Чураев Н. В., Овчаренко Ф. Д.* и др. Вода в дисперсных системах. — М.: Химия, 1989. — 288 с.
4. *Wang Y., Bryan C., Xu H., Gao H.* // Geology. 2003. Vol. 31. P. 387–390.
5. *Xu H., Chen T., Wang Y.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 2005. Vol. 69. Suppl. 1. P. A522.
6. *Putnis A., Prieto M., Fernandes-Diaz L.* // Geol. Mag. 1995. Vol. 132. P. 1–13.
7. *Кирш Э. Е., Бессонова Н. П., Януель Н. А.* и др. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. С. 630–638.
8. *Tang Y., Szalai I., Chan K.* // Mol. Phys. 2001. Vol. 99. P. 309–314.
9. *Nicholson D., Quirke N.* // Mol. Simul. 2004. Vol. 29. P. 287–290.
10. *Chan K., Tang Y., Szalai I.* // Ibid. Vol. 30. P. 81–87.
11. *Tang Y., Chan K., Szalai I.* // NanoLett. 2003. Vol. 3. P. 217–221.
12. *Edmonds D.* // J. Eur. Biophys. 1994. Vol. 23. P. 133–138.
13. *Kaneko K., Ohba T., Tao Y.* et al. // Pacific Basin Conf. «Adsorption science and technology». Singapore, 25–27 May 2009.
14. *Fisher M., Nakanishi H.* // Chem. Phys. 1981. Vol. 75. P. 5857–5871.
15. *Nakanishi H., Fisher M.* // Ibid. 1983. Vol. 78. P. 3279–3293.
16. *Tarasona P., Marconi U., Evans R.* // Molec. Phys. 1987. Vol. 60. P. 573–602.
17. *De Kreizer A., Michalski T., Findenegg G.* // Pure Appl. Chem. 1991. Vol. 63. P. 1495–1507.
18. *Tovbin Y., Votyakov E.* // Langmuir. 1993. Vol. 9. P. 2652–2660.
19. *Вотьяков Е. В., Товбин Ю. К.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68, № 2. С. 287–295.

20. *Gelb L., Gubbins K., Radhakrishnan R., Sliwinska-Bartkowiak M.* // Rep. Prog. Phys. 1999. Vol. 62. P. 1573–1662.
21. *Товбин Ю. К., Вотьяков Е. В.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2001. № 1. С. 48–56.
22. *Votyakov E., Tovbin Y., MacElroy J., Roche A.* // Langmuir. 1999. Vol. 15. P. 5713–5721.
23. *Вишняков А. М., Пиотровская Е. М., Бродская Е. Н. и др.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74, № 3. С. 501–506.
24. *Товбин Ю. К.* // Тр. IX междунар. конф. «Современное состояние и перспективы развития теории адсорбции». – М. : ИФХ РАН, 2001. С. 11–17, 27–31.
25. *Naguib N., Ye H., Gogotsi Y. et al.* // NanoLett. 2004. Vol. 4. P. 2237–2243.
26. *Liu Y., Wang Q., Lu L.* // Chem. Phys. Lett. 2003. Vol. 381. P. 210–215.
27. *Габуда С. П., Лундин А. Г.* Внутренняя подвижность в твердом теле. – Новосибирск : Наука, 1986. – 174 с.
28. *Габуда С. П., Гайдаш А. А., Дребуцак В. А., Козлова С. Г.* // Журн. структ. химии. 2005. Т. 46, № 6. С. 1169–1171.
29. *Габуда С. П., Козлова С. Г., Лундин А. Г.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79, № 3. С. 1–6.
30. *Iiyama T., Ruike M., Kaneko K.* // Chem. Phys. Lett. 2000. Vol. 331. P. 359–364.
31. *Liu Y., Wang Q., Lu L.* // Langmuir. 2004. Vol. 20. P. 6921–6926.
32. *Chen X., Cao G., Han A. et al.* // NanoLett. 2008. Vol. 8. P. 2988–2992.
33. *Majumder M., Chopra N., Andrews R., Hinds B.* // Nature. 2005. Vol. 438. P. 44.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Разновидности массопереноса в малых порах

Различают 10 разновидностей массопереноса в малых порах.

1. Кнудсеновская самодиффузия (рис. 1.П.2, а) – массоперенос через сквозные поры радиусом 2–50 нм в твердых телах, когда частота столкновений молекул газа или жидкости со стенками пор превышает частоту их взаимных столкновений.

Коэффициент кнудсеновской самодиффузии может быть записан на основе соотношения Эйнштейна – Смолуховского в векторной форме:

$$D(c) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6N\tau} \left\langle \sum_{i=1}^N |r_i(\tau) - r_i(0)|^2 \right\rangle, \quad (1.П.2)$$

где c – концентрация; N – общее количество частиц в системе; $r_i(0)$ и $r_i(\tau)$ – радиус-векторы i -й частицы в начальный и текущий момент времени τ .

2. Молекулярная диффузия (рис. 1.П.2, б) реализуется, когда средний «пробег» относительно мал по сравнению с размером поры. Этот вид транспортной диффузии характеризуется уравнением Фика:

$$j = -D_\tau(c) \nabla c, \quad (2.П.2)$$

где j – массовый поток; D_τ – коэффициент транспортной диффузии; ∇c – градиент концентрации.

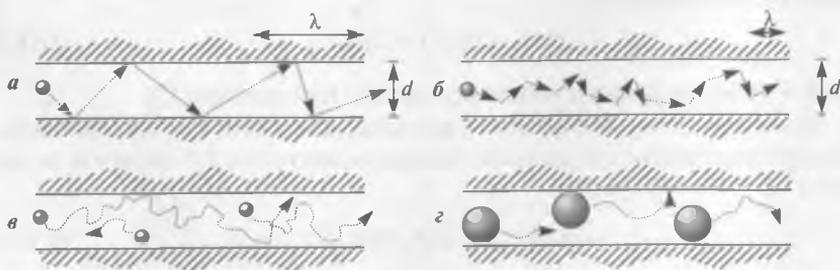


Рис. 1.П.2. Схемы реализации различных видов диффузии:

а – кнудсеновской; б – молекулярной; в – нормальной; г – «однорядной»

В этом случае диффузия определяется макроскопическим молекулярным потоком, движущей силой которого является концентрация.

3. «Переходная» диффузия проявляет свойства как кнудсеновской, так и фиковской диффузии. Для изучения массопереноса в этой системе использовано динамическое моделирование, учитывающее шероховатость стенок пор. Показано, что шероховатость поверхности поры определяет уменьшение самодиффузии, однако не влияет на транспортную диффузию [1].

4. В случае поверхностной (фольмеровской) диффузии растворенное вещество адсорбируется на стенке поры и передается от одного активного центра твердой поверхности к другому [2].

5. Гидродинамический поток, определяемый разницей давлений по длине поры [3].

6. Капиллярная конденсация — наблюдается, когда многослойная молекулярная адсорбция происходит в точке, где поверхность поры насыщена конденсированной жидкостью, отделенной от газовой фазы мениском [4].

7. Вязкий поток, характеризуемый массопереносом через канал при условиях, когда средний путь свободного пробега мал по сравнению с размером поперечного сечения канала. Характеристики такого потока в основном определяются столкновениями между молекулами [5].

8. Нормальная диффузия (см. рис. 1.П.2, *в*) — является одним из обычных механизмов диффузии, когда молекулы способны «обходить» друг друга. Математическое выражение характера этой диффузии соответствует уравнению

$$\langle (z(\tau) - z(0))^2 \rangle = 2A\tau, \quad (3.П.2)$$

где $z(\tau)$ — смещение молекулы за время τ , A — коэффициент диффузии [6].

9. «Однорядная» диффузия (см. рис. 1.П.2, *г*) — реализуется, когда молекулы в поре не могут обойти друг друга. Уравнение, соответствующее такой диффузии

$$\langle (z(\tau) - z(0))^2 \rangle = 2B\sqrt{\tau}, \quad (4.П.2)$$

где B — диффузионная подвижность ионов или молекул [7].

10. Аномальная диффузия — процесс, для которого среднее квадратичное отклонение от среднего значения состояний V системы за время τ ($-\infty < V < +\infty$) равно

$$[(\Delta V)^2]_{pdf} = 2D\tau_0 (\tau/\tau_0)^{2H_1}. \quad (5.П.2)$$

Здесь левая часть уравнения представляет величину усреднения и рассчитывается при введении плотности вероятности нахождения системы

в заданном интервале состояний (pdf – probability density function); D – коэффициент диффузии; τ_0 – характеристическое время; H_1 – показатель.

При фиковской диффузии $H_1 = 1/2$, что соответствует случайным изменениям состояний системы, происходящим с отклонениями «стандартного» масштаба. Однако если такие изменения состояний сопровождаются аномально большими скачками (при той же длительности нахождения системы в данном состоянии), то в этом случае проявляется супердиффузия ($1/2 < H_1 < 1$). Если же изменения сопровождаются скачками с аномально длительным временем пребывания в некоторых состояниях при тех же значениях ΔV -отклонений, то в этих случаях проявляется субдиффузия ($0 < H_1 < 1/2$).

Установлены проявления аномальной диффузии в динамике многих природных процессов, при переносе заряда в полупроводниках, в динамике полимерных систем, при массопереносе в пористых структурах, а также в квантовой оптике [8].

Библиографический список

1. Roy S., Raju R., Chuang H. et al. // J. Appl. Phys. 2003. Vol. 93. P. 4870–4879.
2. Jaguste D., Bhatia S. // Chem. Eng. Sci. 1995. Vol. 50. P. 167–182.
3. Weber M., Kimmich R. // Phys. Rev. E. 2002. Vol. 66, N 2. P. 026306/1–026306/9.
4. Restagno F., Bocquet L., Biben T. // Phys. Rev. Lett. 2000. Vol. 84. P. 2433–2436.
5. Andrade J., Costa J., Almeida M. et al. // Ibid. 1999. Vol. 82. P. 5249–5252.
6. Sholl D., Fichthorn K. // J. Chem. Phys. 1997. Vol. 107. P. 4384–4389.
7. Levitt D. // Phys. Rev. A. 1973. Vol. 8. P. 3050–3054.
8. Тумашев С. Ф. // Химич. физика. 2009. Т. 28, № 3. С. 68–80.

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Электрохимический механизм растворения металлов и минералов

Растворение минералов (металлов) включает разрыв химических связей на поверхности твердого тела, что определяет образование заряженных ионов. Эти ионы перемещаются от поверхности твердого тела в водную фазу, где образуются новые связи с помощью передачи электронов, участвующих в окислительных или восстановительных реакциях.

Вследствие того, что химические связи на поверхности твердого тела не насыщены, граница раздела между водной и твердой фазами содержит избыточный заряд. Этот избыток уравнивается эквивалентным зарядом, распределенным в слое растворителя, непосредственно примыкающим к твердой поверхности. Кроме того, между фазами может происходить обмен заряженными соединениями, что способствует сохранению баланса зарядов. Этот баланс поддерживается с помощью образования поверхностного двойного электрического слоя (рис. 1.П.3). Его структура характеризуется наличием адсорбционного слоя Гельмгольца, примыкающего непосредственно

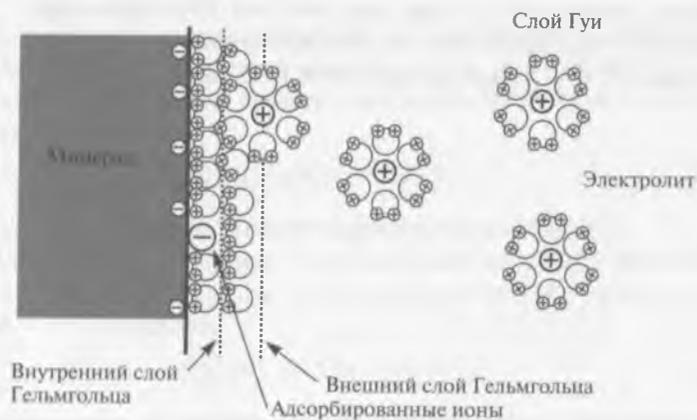


Рис. 1.П.3. Схема, характеризующая границу раздела между поверхностью минерала и раствором. Толщина внутреннего слоя Гельмгольца $\sim 3 \cdot 10^{-10}$ м

к межфазной поверхности, и диффузионного (диффузного) слоя Гуи, граничащего с объемом раствора (электролита).

Скорость перемещения данного иона от «стартовой» позиции на твердой поверхности в объем раствора зависит от разницы потенциалов на границах двойного слоя. При перемещении иона его связь с твердым телом уменьшается, а с растворителем — растет. Это изменение энергетически проявляется в активационном барьере, характеризующемся проявлением седловины внутри области двойного слоя. Активационный барьер при массопереносе ионов определяется характером изменения разности потенциалов внутри двойного слоя — он может расти или снижаться. Это определяет экспериментально обнаруживаемую экспоненциальную зависимость скорости массопереноса ионов от величины прилагаемого потенциала.

Если A_p является атомом, входящим в кристаллическую решетку элементного металла, то ион, образующийся на поверхности растворения (вследствие ослабления химической связи с решеткой), можно обозначить как A_p^+ . Ион перемещается через двойной слой, преодолевая активационный барьер и образуя в растворителе ион A^+ ; смена фазового «хозяина» сопровождается передачей заряда:



Скорость этого массопереноса r описывается уравнением Батлера — Фольмера [1, 2]:

$$r = k_a[A_p^+] \cdot \exp(\alpha z F V_H / RT) - k_c[A^+] \cdot \exp(-(1 - \alpha) z F V_H / RT), \quad (2.П.3)$$

где V_H — изменение потенциала в двойном слое; α — коэффициент массопереноса¹; z — величина ионного заряда; k_a и k_c — константы скорости для прямой (анодное растворение) и обратной (катодное восстановление) реакций.

Данное уравнение может быть использовано в более простом виде [3]:

$$r = k_a^1[A_p^+] - k_c^1[A^+]. \quad (3.П.3)$$

Уравнения (2.П.3) и (3.П.3) тождественны кинетическому уравнению для обратимой реакции первого порядка, за исключением того, что константы скорости в уравнении Батлера — Фольмера зависят от изменения потенциала около межфазной границы.

В отличие от ионов, электроны являются квантовыми частицами, поэтому механизм их переноса через двойной слой на границе разде-

¹ Значение α приблизительно равно 0,5 [3].

ла твердой и жидкой фаз, не требующий преодоления активационного барьера, основан на эффекте «туннелирования» [4]. Вероятность переноса электронов туннелированием зависит от числа энергетических электронных уровней на каждой границе двойного слоя и от заполненности этих уровней.

Ниже приведена наиболее простая реакция, характеризующая перенос электрона от инертной твердой фазы (ТФ) к водной (ВФ) при наличии в растворе редокс-пары A^{2+}/A^+ :



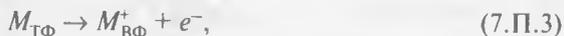
Если изменение потенциала на границе раздела фаз происходит в основном в области двойного слоя, то уравнение, характеризующее скорость переноса электрона, подобно уравнению Батлера – Фольмера [3]:

$$r = k_a[A^+] \cdot \exp(\alpha FV_H/RT) - k_c[A^{2+}] \cdot \exp(-(1 - \alpha)FV_H/RT). \quad (5.П.3)$$

Взаимодействия, происходящие при растворении металлов (минералов) часто сопровождаются изменением окислительного состояния реагирующих веществ, поэтому данные электрохимические реакции могут быть разделены на полуреакции: анодную и катодную. При неокислительном растворении сульфидных и оксидных минералов процесс характеризуется переносом анионов и катионов через межфазную границу. Вместе с тем в этом случае имеет место участие переноса электронов в растворении минералов. Электрохимический механизм при окислительном выщелачивании может быть рассмотрен на примере взаимодействия минерала M с водным раствором, содержащим окислитель B^{2+} [3]:



Необратимая электрохимическая полуреакция характеризует растворение минерала:



в то время как другая, обратимая полуреакция соответствует восстановлению окислителя:



При растворении частицы данного минерала сумма скоростей анодных реакций r_a должна равняться сумме скоростей катодных реакций r_c [5], т. е. должны соблюдаться условия, при которых $r_a = r_c$. Это равенство означает отсутствие накапливания заряда, так как электро-

ны, поставляемые за счет реакции (7.П.3), немедленно потребляются при протекании реакции (8.П.3).

При использовании уравнения (5.П.3) скорость необратимой полуреакции (8.П.3) определяется выражением

$$r_a = k_a \cdot \exp(\alpha_a FV_H/RT), \quad (9.П.3)$$

а скорость обратимой катодной полуреакции – уравнением

$$r_c = k_c [B^{2+}] \cdot \exp(-(1 - \alpha_c) FV_H/RT) - k_c^1 [B^+] \cdot \exp(\alpha_c FV_H/RT). \quad (10.П.3)$$

Приравнивая правые части уравнений (9.П.3) и (10.П.3), получим:

$$\begin{aligned} k_a \cdot \exp(\alpha_a FV_H/RT) &= \\ &= k_c [B^{2+}] \cdot \exp(-(1 - \alpha_c) FV_H/RT) - k_c^1 [B^+] \cdot \exp(\alpha_c FV_H/RT). \end{aligned} \quad (11.П.3)$$

При допущении, что $\alpha_a = \alpha_c = \alpha = 0,5$ [3], получаем уравнение, характеризующее поверхностный коррозионный потенциал¹:

$$V_H = (F/RT) \cdot \ln\{k_c [B^{2+}] / (k_a + k_c^1 [B^+])\}. \quad (12.П.3)$$

В соответствии с коррозионной теорией Вагнера и Трауда потенциал поверхности растворяющегося минерала или металла может также быть представлен как смешанный потенциал [5].

Подстановка уравнения (12.П.3) в уравнение (9.П.3) позволяет получить выражение для скорости растворения [7]:

$$r = k_a \{k_c [B^{2+}] / (k_a + k_c^1 [B^+])\}^{0,5}, \quad r = r_a = r_c. \quad (13.П.3)$$

При $k_a \gg k_c^1 [B^+]$ уравнение (13.П.3) принимает вид:

$$r = (k_a)^{0,5} (k_c [B^{2+}])^{0,5}. \quad (14.П.3)$$

Если $k_a \ll k_c^1 [B^+]$, тогда скорость растворения зависит от соотношения концентраций окислителя B^{2+} и его восстановленной формы:

$$r = k_a (k_c [B^{2+}] / k_c^1 [B^+])^{0,5}. \quad (15.П.3)$$

¹ Установлено, что уравнение (12.П.3) характеризует смешанный потенциал на поверхности растворяющегося халькопирита [6].

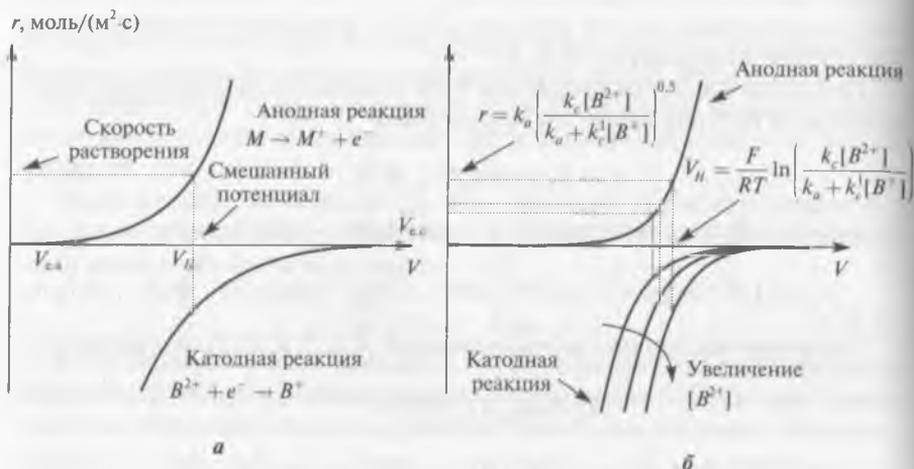


Рис. 2.П.3. Диаграммы, характеризующие электрохимический механизм растворения минералов [3]:
 а – анодный и катодный процессы, определяющие возникновение смешанного потенциала и скорость растворения; б – зависимость смешанного потенциала и скорости растворения от концентрации окислителя в растворе

На рис. 2.П.3 показано, как скорости анодной и катодной реакций зависят от потенциала на границе раздела фаз. Минерал растворяется при потенциале, соответствующем уравнению (12.П.3), т. е. при смешанном потенциале. Смешанный потенциал устанавливается на поверхности минерала при условии $r_a = r_c$. Скорость растворения при смешанном потенциале определяется значением либо r_a , либо r_c .

Библиографический список

1. Butler J. // Trans. Faraday Soc. 1932. Vol. 28. P. 379–382.
2. Erdey-Grusz T., Volmer M. // Z. Phys. Chem. 1930. B. 150A. S. 203–213.
3. Crundwell F. // Hydrometallurgy. 2013. Vol. 139. P. 132–148.
4. Меретуков М. А., Ценин М. А., Воробьев С. А., Сырков А. Г. Кластеры, структуры и материалы наноразмера. Инновационные и технические перспективы. – М.: Руда и Металлы, 2005. – 128 с.
5. Wagner C., Traud W. // Z. Elektrochem. 1938. B. 44. S. 391.
6. Jones D., Peters E. Extractive metallurgy of copper / ed. J. Yannopoulos, J. Agarwal. – New York: AIME, 1976. Vol. 2. P. 633.
7. Nicol M., Needes C., Finkelstein N. Leaching and reduction in hydrometallurgy / ed. A. Burkin. – Camelot Press, 1975. P. 1–19.

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Туннелирование электрона и активированное состояние поверхности минерала

Волновые свойства электрона определяют его способность преодолевать энергетический барьер, потенциальная энергия которого выше энергии электрона, — эффект туннелирования (рис. 1.П.4). В рамках классической теории электрон (как материальная частица) с энергией E при встрече с барьером с большей энергией U должен отразиться от барьера. Однако за счет волновых свойств электрон может преодолеть барьер, хотя и с потерей энергии $E - E_1$. Вероятность такого преодоления тем выше, чем тоньше барьер и меньше разница между E и U .

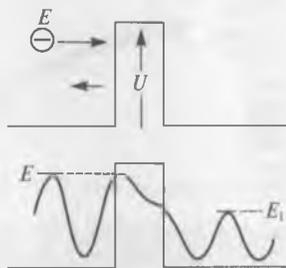


Рис. 1.П.4. Туннелирование электрона с энергией E через потенциальный барьер с энергией («высотой») U ($U > E$)

Эффект туннелирования электрона проявляется, в частности, при кислотном окислительном выщелачивании пирита [1]:



Было обнаружено, что «запуск» и функционирование этих полуреакций реализуются не через образование промежуточного химического соединения или адсорбированного активированного комплекса, а при помощи передачи электронов около поверхности растворения [1]. Другими словами, в данном случае для воздействия окислителя не требуется его прямой контакт с поверхностью, или хемосорбция.

Показано, что этот электрохимический механизм характеризует растворение не только металлических проводников [2, 3], но и таких диэлектриков, как сфалерит [4].

Окислитель в данном случае присоединяет электроны непосредственно за счет разрушения химических связей (рис. 2.П.4) [3].

Атомы на поверхности минералов, слабее связанные с кристаллической структурой, вследствие тепловых колебаний находятся в по-

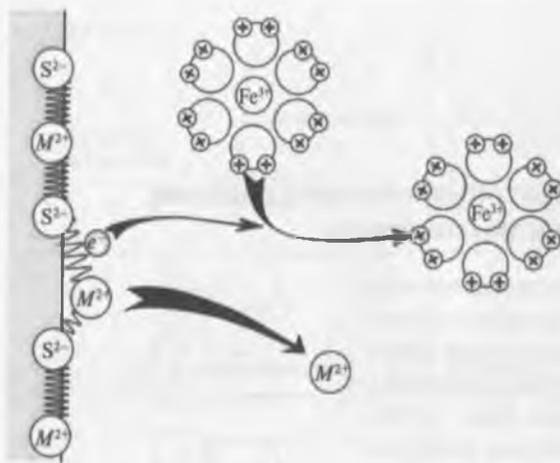


Рис. 2.П.4. Модель «синхронного» электрохимического растворения сульфидного минерала MS

стоянном движении. Это движение растягивает или сжимает ослабленные связи с объемом минерала. При растягивании наступает момент, когда электрон, участвующий в образовании связи, способен отрываться и туннелироваться через энергетический барьер к окислителю. Это состояние реализуется, когда уровни энергии электрона и окислителя становятся равными.

Результатом является одновременный переход иона в раствор и восстановление окислителя.

Известно, что туннелирование электронов может происходить на расстояниях вплоть до 3 нм [5], поэтому передача электронов может осуществляться между поверхностью растворения и окислителем, расстояние между которыми составляет один или более слоев молекул воды (размер молекулы воды $\sim 0,3$ нм).

В данном случае активированное состояние при массопереносе определяется не образованием на поверхности промежуточного соединения, а вследствие растягивания химических связей на поверхности, отрыва электрона и его «дистанционного» переноса к окислителю.

Библиографический список

1. Bailey L., Peters E. // Can. Metall. Q. 1976. Vol. 15. P. 333–344.
2. Crundwell F., Verbaan B. // Hydrometallurgy. 1987. Vol. 17. P. 369–384.
3. Crundwell F. // Hydrometallurgy. 2013. Vol. 139. P. 132–148.
4. Crundwell F. // AIChE J. 1988. Vol. 34. P. 1128–1134.
5. Morrison S. Electrochemistry at semiconductor and oxidized metal electrodes. — New York : Plenum Press, 1980. — 401 p.

ПРИЛОЖЕНИЕ 5

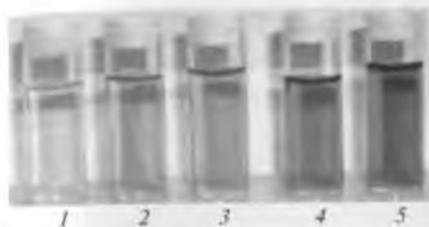


Рис. 6.13. Фотографии водных дисперсий наночастиц, состоящих из сплавов золота и серебра с мольной долей золота [23]:
1 – 0,15; 2 – 0,25; 3 – 0,50;
4 – 0,75; 5 – 0,90

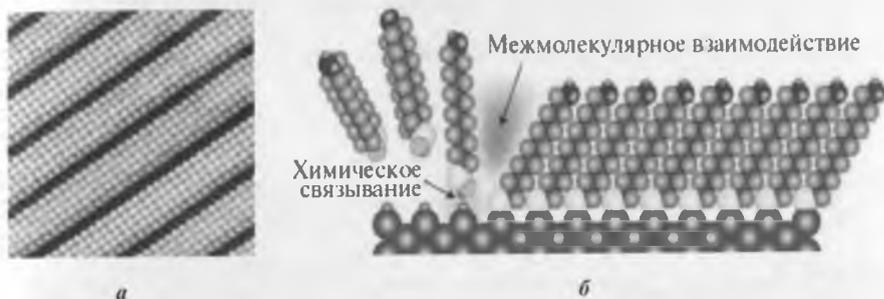


Рис. 7.6. СТМ-изображение (10×10 нм) монослоя молекул этантиола на поверхности золота (а) и схема формирования монослоя (б)

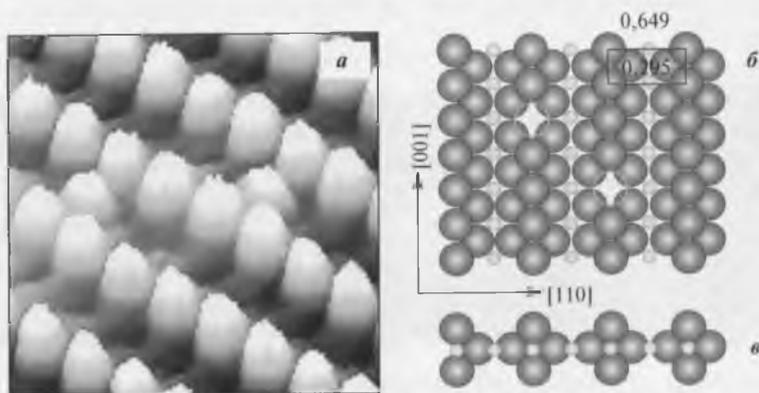


Рис. 7.17. СТМ-изображение поверхности $\text{TiO}_2[110]$ (а) и схематичная структурная модель TiO_2 (б – вид сверху; в – вид сбоку)

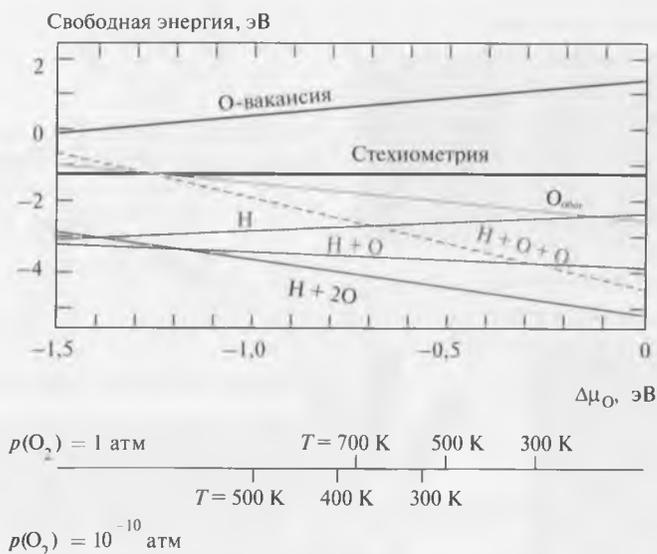


Рис. 7.18. Зависимость свободной энергии системы Au_7/TiO_2 от изменения химического потенциала кислорода. $O_{обог}$ — система, обогащенная кислородом, зеленые линии относятся к системам, содержащим фрагменты воды и кислород (атомарный и молекулярный). Значение химического потенциала воды выбрано равным $-2,96$ эВ, что соответствует $p(O_2) = 10^{-10}$ атм при 298 K

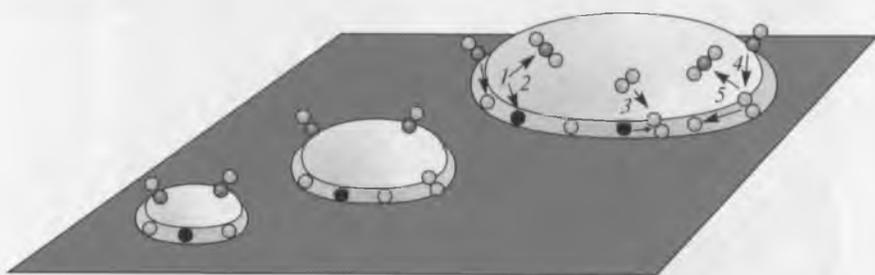


Рис. 7.19. Схема роста термодинамической стабильности окисленного состояния кластеров золота при увеличении их размера [43]:
 1 — CO-атака на O в кольцевой зоне окисленного золота; 2 — образование вакансий и CO_2 ; 3 — адсорбция O_2 на вакансии; 4 — CO-атака на O_2 ; 5 — образование CO_2 и реокисление золота

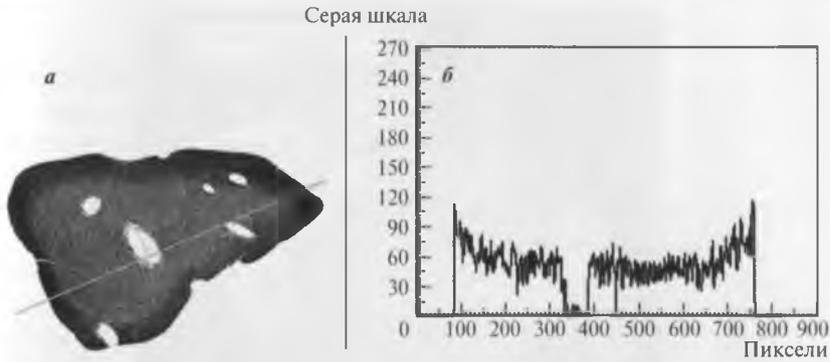


Рис. 23.5. Микротомография среза зерна активного угля «Пика», содержащего 2,5 г Au/кг (насыщение 24 ч):
a – осевой разрез; *б* – распределение золота по площади разреза (1 пиксель = 5,15 мкм)

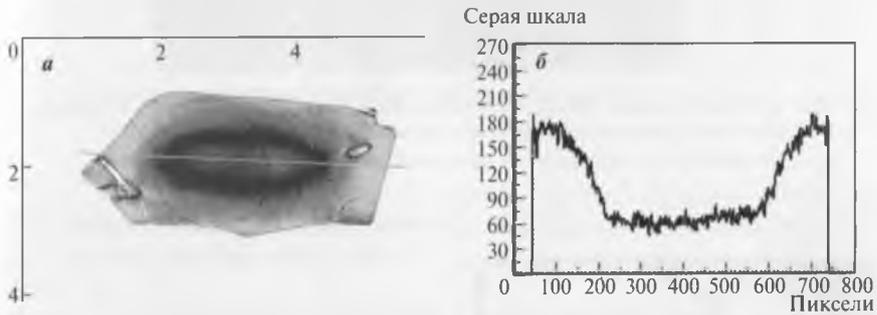


Рис. 23.6. Микротомография среза зерна активного угля «Пика», содержащего 25,0 г Au/кг (насыщение 24 ч):
a – осевой разрез; *б* – распределение золота по площади разреза (1 пиксель = 5,15 мкм)

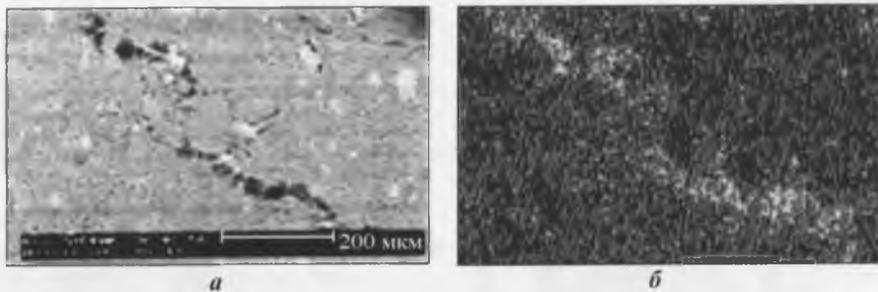


Рис. 24.2. Изображение одного и того же участка шлифа образца углеродистой руды месторождения Бэррик Гоулд (США):
a – SEM-изображение углеродистого вещества (длина включения ~700 мкм, ширина – 25 мкм); *б* – PIXE-изображение распределения золота

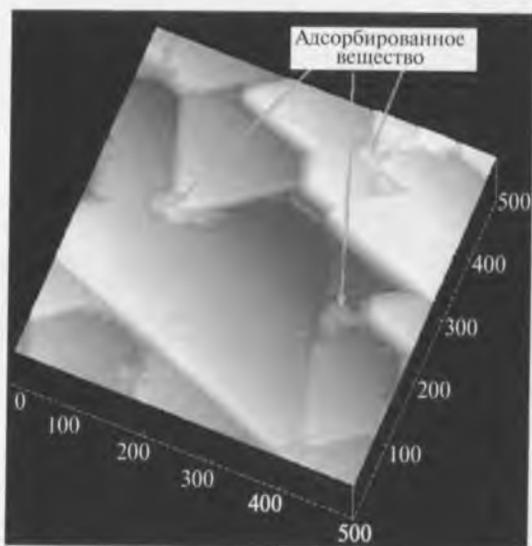


Рис. 25.2. STM-изображение поверхности пирротина (001) после выдержки в атмосфере O_2 . Видно, что на поверхности террас (размер «ступенек» 0,58 нм) нет изменений, в то время как на углах проявилась адсорбция



Рис. 25.3. Микрофотография участка зерна FeS_2 с оболочкой мышьяковистого пирита, полученная электронным сканированием (а), и изображение зон, обогащенных мышьяком (выделены красным цветом, б)

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
Библиографический список	5
ВВЕДЕНИЕ	6
Краткая история развития химии золота	6
История развития металлургических методов переработки золотосодержащих руд.....	10
Способы выщелачивания золота.....	10
Гидрохлорирование	10
Цианирование	11
Выщелачивание золота другими растворителями.....	12
Способы выделения золота из растворов	13
Осаждение металлами и электролизом	13
Сорбция активными углями.....	14
Сорбция синтетическими ионообменными смолами.....	17
Кондиционирование упорных золотосодержащих руд	18
Окислительный обжиг.....	18
Бактериальное окисление	18
Автоклавное окисление.....	19
Аффинаж и опробывание золота	20
Библиографический список	21
Часть I. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗОЛОТА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ	25
Глава 1. Химические характеристики	25
1.1. Общие положения	25
1.2. Простые соединения золота	29
1.3. Комплексные соединения золота	31
1.4. Коллоидное золото.....	36
1.5. Каталитические свойства нанозолота.....	38
Библиографический список	39
Глава 2. Структура и свойства цианидных соединений золота	43
Библиографический список	49
Глава 3. Влияние релятивистских эффектов на свойства золота	51
Библиографический список	58

Глава 4. Электрохимия золота	59
4.1. Общие положения	59
4.2. Концепция активных поверхностных центров	60
4.3. Обычное электрохимическое поведение золота	66
4.4. Аномальное поведение золота	70
4.5. Влияние гальванических эффектов на скорость цианидного растворения золота	73
Библиографический список	76
 Часть II. НАНОСОСТОЯНИЕ ЗОЛОТА	 79
Глава 5. Общие положения	79
Библиографический список	89
 Глава 6. Кластеры золота: синтез и строение	90
Библиографический список	98
 Глава 7. Наноструктуры золота	100
7.1. Синтез и структура	100
7.2. Некоторые свойства наноструктур золота	106
7.2.1. Температура плавления	106
7.2.2. Каталитические свойства	108
Библиографический список	112
 Глава 8. От наногеохимии и наноминералогии к нанометаллургии золота	114
8.1. Общие положения	114
8.2. Природный синтез и формы существования нанозолота.....	119
8.3. Нанозолото в технологии переработки руд	124
Библиографический список	125
 Часть III. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДОВ КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД И КОНЦЕНТРАТОВ	 128
 Глава 9. Окислительный обжиг сульфидных минералов	128
Библиографический список	136
 Глава 10. Автоклавное окислительное вскрытие	138
Библиографический список	146

Глава 11. Бактериальное вскрытие сульфидных минералов	147
11.1. Общие положения	147
11.2. Термодинамика и кинетика процесса бактериального окисления	149
11.3. Механизмы биоокисления сульфидных минералов	151
Библиографический список	156

Часть IV. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЗОЛОТА

157

Глава 12. Термодинамическая оценка реакций, определяющих растворение золота в цианидных растворах	157
Библиографический список	168

Глава 13. Растворение золота в цианидных растворах: кинетика и механизм	169
13.1. Химическая теория, основанная на определяющем влиянии скорости диффузии реагентов	170
13.2. Теория корродирующего гальванического элемента	172
13.3. Теория поверхностной адсорбции	177
13.4. Модель поверхностной адсорбции с передачей заряда	181
13.5. Модель поверхностной хемосорбции	190
13.6. Эмпирические модели	192
Библиографический список	197

Глава 14. Растворение золота в нецианидных растворителях. Общие положения	199
Библиографический список	208

Глава 15. Растворение золота в тиомочевинных растворах	210
Библиографический список	218

Глава 16. Тиосульфатное растворение золота	220
Библиографический список	236

Глава 17. Растворение золота в хлоридных растворах	238
17.1. Химия водных растворов хлора и его соединений	238
17.2. Гидрохлорирование – растворение золота с участием Cl_2 , $HOCl$ и ClO_3^-	240
17.2.1. Теоретические основы процесса	240

17.2.2. Система Au – Cl ₂ (Cl ₃) – HCl – H ₂ O.....	243
17.2.3. Система Au – Cl ₂ (HOCl) – HCl – H ₂ O.....	244
17.2.4. Возможные объекты применения гидрохлорирования.....	247
17.3. Хлоридное выщелачивание (без участия Cl ₂ и его производных окислителей).....	253
17.4. Выделение золота из хлоридных растворов.....	258
17.5. Кондиционирование углеродистых сульфидных руд с помощью растворов Cl ₂ и HOCl.....	259
Библиографический список.....	261
Глава 18. Другие альтернативные растворители золота [1, 2].....	263
18.1. Выщелачивание неорганическими реагентами.....	263
18.2. Выщелачивание органическими соединениями.....	269
18.3. Биовыщелачивание.....	272
Библиографический список.....	273
Часть V. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ВЫДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА ИЗ ЦИАНИДНЫХ РАСТВОРОВ.....	275
Глава 19. Цементация золота цинком.....	275
Библиографический список.....	282
Глава 20. Природа адсорбционных процессов. Общие положения.....	284
Библиографический список.....	293
Глава 21. Ионообменная адсорбция золота.....	294
21.1. Общие положения.....	294
21.2. Равновесие и селективность ионообменной сорбции золота.....	300
21.3. Способы десорбции золота.....	309
21.4. Механизм ионообменной сорбции золота.....	312
21.5. Кинетика сорбции золота ионообменными смолами.....	316
Библиографический список.....	323
Глава 22. Структура и свойства активных углей.....	327
Библиографический список.....	336
Глава 23. Адсорбция цианидного комплекса золота активными углями.....	337
23.1. О механизме адсорбции.....	337
23.2. Кинетика сорбции золота активными углями.....	346
Библиографический список.....	354

Глава 24. Природное рассеянное углеродистое вещество и его взаимодействие с цианидным комплексом золота	357
24.1. Общие положения	357
24.2. Происхождение и свойства природного органического углерода [11, 12]	358
24.3. Характер взаимодействия РУВ и золота	362
Библиографический список	371
Глава 25. Аналитическое сопровождение технологических операций при переработке золотосодержащих руд	374
25.1. Общие положения	374
25.2. Минералогический баланс золота [21, 25, 32]	383
Библиографический список	384
Приложение 1. Поведение воды и водных растворов в нанопорах	386
Библиографический список	389
Приложение 2. Разновидности массопереноса в малых порах	391
Библиографический список	393
Приложение 3. Электрохимический механизм растворения металлов и минералов	394
Библиографический список	398
Приложение 4. Туннелирование электрона и активированное состояние поверхности минерала	399
Библиографический список	400
Приложение 5.	401



Марат Ахмедович Меретуков — доктор технических наук (1981), профессор (1987), специалист в области металлургии благородных металлов. В 1961 г. окончил Московский институт цветных металлов и золота (МИЦМиЗ). С 1961 по 1964 г. работал в должности инженера на предприятии Минсредмаша СССР, с 1964 по 1967 г. обучался в аспирантуре МИЦМиЗ, где в 1967 г. защитил кандидатскую диссертацию. С 1967 по 1988 г. М. А. Меретуков работал в Московском институте стали и сплавов, занимая должности от старшего научного сотрудника до профессора кафедры металлургии тяжелых цветных металлов. С 1988 по 1996 г. был заместителем директора по научной работе московского института «Гиналмаззолото». В настоящее время проживает в Чешской Республике и является независимым консультантом по вопросам, связанным с химией и металлургией благородных металлов.

М. А. Меретуков — автор свыше 180 публикаций, среди них 15 патентов и 12 монографий, имеет 20 лет педагогического стажа.



Кувандик Санакулович Санакулов в 1979 г. окончил Ташкентский политехнический институт по специальности «Металлургия цветных металлов». Трудился на руководящих должностях в производственном объединении «Узбекзолото», Государственном комитете Республики Узбекистан по драгоценным металлам, ОАО «Алмалыкский ГМК». В 2008 г. назначен генеральным директором Государственного предприятия «Навоийский горно-металлургический комбинат».

Глубокое знание производства, огромный опыт и склонность к научно-исследовательской работе позволили К. С. Санакулову возглавить крупные проекты по развитию медной и золотодобывающей промышленности и эффективному использованию отечественных минерально-сырьевых ресурсов.

В 2010 г. он защитил докторскую диссертацию на тему «Обоснование и разработка технологии переработки отходов горно-металлургических производств».

К. С. Санакулов — автор более 150 научных трудов, 7 монографий, 17 авторских свидетельств и патентов на изобретение. Он является заслуженным работником промышленности Республики Узбекистан, членом Сената Олий Мажлиса Республики Узбекистан.



Алексей Владимирович Зимин в 1979 г. окончил Ленинградский горный институт им. Г. В. Плеханова по специальности «Горные машины и комплексы», там же окончил аспирантуру.

В 1978 г. начал трудовую деятельность в СКБ «Механобр», где прошел путь от ведущего конструктора до технического директора. С 1994 г. работал первым заместителем директора, главным инженером, а с 2001 г. – генеральным директором института «Гипромашобогашение».

С 1995 г. А. В. Зимин является генеральным директором СП ЗАО «ИВС», а с 2011 г. – также и ЗАО НПО «РИВС».

В 2003 г. он защитил кандидатскую диссертацию с присвоением звания кандидата технических наук.

А. В. Зимин – автор более 100 научных публикаций и более 60 внедренных патентов. Имеет почетные звания «Заслуженный машиностроитель Республики Башкортостан», «Почетный машиностроитель» (присвоен Министерством промышленности и торговли Российской Федерации), а также правительственные награды Российской Федерации.



Михаил Армаисович Арустамян в 1979 г. окончил горно-металлургический факультет Ереванского политехнического института, ему присвоена квалификация горного инженера-обогапителя.

После окончания института он был направлен на Ачисайский полиметаллический горно-обогапительный комбинат г. Кентау (Казахская ССР), где прошел путь от флотатора до начальника Кентауской обогапительной фабрики. С 1990 г. работал заместителем директора по производству Ачисайского полиметаллического комбината. С 1995 по 1997 г. М. А. Арустамян являлся генеральным директором фирмы «Алатау-Юг».

С 1997 г. он работает в СП ЗАО «ИВС» в должности исполнительного директора. В 2004 г. защитил кандидатскую диссертацию с присвоением звания кандидата технических наук.

М. А. Арустамян – автор более 80 научных публикаций и более 50 внедренных патентов. Награжден Почетной грамотой Республики Башкортостан, Государственной наградой Республики Армения – медалью Анании Шикараци, правительственными наградами Российской Федерации.

Научное издание

Меретуков Марат Ахмедович
Санакулов Кувандик Санакулович
Зимин Алексей Владимирович
Арустамян Михаил Армаисович

ЗОЛОТО:

химия для металлургов и обогатителей

Редакторская правка *А. Ю. Слепцовой*
Корректор *Ю. И. Королёва*

Ответственный за предпечатную подготовку *И. В. Воловик*

Подписано в печать с оригинал-макета 11.04.14
Формат 60 × 90 ¹/₁₆. Бумага офсетная. Печать офсетная. Печ. л. 25,75
Тираж 300 экз. Заказ К-793

Издательский дом «Руда и Металлы»
119049, Москва, В49, а/я 71

Отпечатано в ОАО «ИПК «Чувашия»,
428019, г. Чебоксары, пр. И. Яковлева, 13

ISBN 978-5-98191-077-7



9 785981 910777