

**НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ВСКРЫТИЯ ЗОЛОТА ИЗ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩЕГО
СЫРЬЯ РАЗЛИЧНЫМИ РАСТВОРЯЮЩИМИ РЕАГЕНТАМИ
НЕТРАДИЦИОННЫМ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМ И КИНЕТИЧЕСКИМ
МЕТОДАМИ В УСЛОВИЯХ ГИДРОХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА.**

Х.К. Оспанов

Казахский национальный университет им. аль-Фараби

Установлена закономерность эффективности действия окислителей для вскрытия золота из минерального сырья и осуществлен прогноз последовательного растворения золотосодержащих сульфидов в хлорноватистой кислоте на основе сравнения приведенного значения химического сродства.

Перерабатываемые в настоящее время золотосодержащее сырье и россыпи характеризуются большим разнообразием. При этом большой удельный объем занимают полиметаллические руды, из которых кроме золота извлекаются медь, свинец, цинк, серебро, уран, висмут и др.

В соответствии с этим выделяются следующие типы руд (1); золотые, золото-пиритные, золото-мышьяковые, золото-медные, золото-сурьмяные и золото-полиметаллические.

Переработка золотосодержащего сырья в основном осуществляется двумя методами: обогащения руд с последующей обработкой пирометаллургическим способом и гидрометаллургическим методом.

Наиболее перспективным являются гидрометаллургические методы извлечения золота из золотосодержащего сырья, так как методы гравитационного обогащения и амальгамации позволяют извлекать из золотосодержащего сырья только относительно крупное золото. В то время преобладающее количество золота представлено мелкими золотинами и изоморфно связанными формами золота в минералах-носителях в частности – сульфидах. Используемая цианистая технология растворения золота в различных вариантах, основанная на применении в качестве растворителей высокотоксичных цианистых солей, которые однако не пригодны для извлечения золота, изоморфно связанного с сульфидами (пирит, халькопирит, арсенопирит, висмутит др.) и переработки сырья, содержащего в качестве компонентов цветные и редкие металлы. Кроме того, необходимо отметить, что в Казахстане отсутствует сырьевая база цианидов.

Актуальной является разработка общего принципа выбора эффективного, менее токсичного, доступного, дешевого растворителей для золота в свободном виде, и изоморфно связанного с сульфидами золота. Однако до сих пор еще не найдены научно-обоснованного подхода к выбору эффективно-действующего реагента применительного к условиям гидрометаллургического процесса, протекающего на границе твердое тело-жидкость.

Вследствие этого подбор растворителей и условий их использования для тех или иных минералов осуществляется в основном эмпирически, т.е. весьма сложный путем, и не редко приводит к необходимости применения токсичных веществ (цианиды, ртуть, бром и др.)

Фактически до последнего времени исследователи и технологи основывались преимущественно на эмпирических поисках целесообразных путей растворения золота и золотосодержащих минералов, поскольку физико-химическое обоснование таких поисков отсутствовало. Имелись лишь разрозненные работы как в ближнем, так и в дальнем зарубежье. Экспериментальному исследованию условий перевода золота и золотосодержащего сырья (руды, концентраты отходов обогатительных фабрик) должно

предшествовать их теоретическое изучение, которое позволило бы на основе нетрадиционных термодинамических и кинетических исследований прогнозировать характер взаимодействия золота и золотосодержащих продуктов с растворителями. Теоретическое и практическое значение этих исследований заключается в создании основ научно-обоснованного подхода к выбору эффективных растворителей для золота из золотосодержащего сырья с целью разработки новой бесцианистой технологии. Эта проблема является весьма актуальной.

Трудность решения задач подбора эффективно действующих растворителей исключающих применение цианистых солей для растворения золотосодержащих продуктов выгодных как в экономическом, так и в экологическом отношении, связана, с одной стороны, с тем, что в сферу гидрометаллургического процесса вовлекаются все большие количества бедных и сложных по вещественному составу руд, с другой стороны, -имеется определенный пробел в работе по разработке именно теоретических основ процессов переработки минерального сырья вообще и золотосодержащего в частности. /2-5/

Таким образом, наиболее важной задачей в области физической химии является создание физико-химических основ экологически чистой бесцианистой технологии переработки золотосодержащего минерального сырья и отходов обогатительных фабрик с целью прогнозирования или управления физико-химическими процессами перевода золота из твердой фазы в раствор с меньшими затратами времени.

Решение указанных проблем способствовало бы разработке бесцианистой технологии в переработки золотосодержащего сырья.

Выбор растворителя для растворения золотосодержащего сырья в основном зависит от формы нахождения соединений золота в рудах и продуктах их переработки.

Следовательно, в зависимости от фазового состава соединений золота в гидрохимическом процессе, используют два вида растворителей: 1)реагенты-окислители ; 2)реагенты- окислители в сочетании с комплексообразующими лигандами. В первом случае — в случае использования в качестве реагента окислителей — преобладающим является окислительно-восстановительный процесс. Термодинамическая вероятность процесса взаимодействия золота и, особенно золотосодержащих сульфидов с окислителями основывается на различиях ЭДС, чем больше разница ЭДС, тем более редокс-процесс идет слева направо, иначе говоря чем выше окислительно-восстановительный потенциал, тем сильнее окислительные свойства ионов в окислительной форме и ниже восстановительные свойства ионов в восстановительной форме.

Так, например, авторами /6/ для вскрытия золотосодержащих сульфидно-мышьяковых концентратов использовалась азотная кислота-окислитель для окисления минералов висмутита, антимонита, арсенопирита, халькопирита, пирита. Последние являются носителями преимущественно мелкого и тонкодисперсного золота.

Практическое осуществление этого процесса возможно в том случае, если он будет проводиться в замкнутом технологическом цикле с многократной рециркуляцией через пульпу оксидов азота в смеси с кислородом. Следует отметить, что авторами однако теоретически не обоснована эффективность данного процесса, а порою составленные уравнения реакции носит противоречивый характер.

Наиболее перспективным является коренное изменение технологии переработки золотосодержащего сырья с использованием относительно экологически чистых реагентов (комбинированных растворителей) — смеси комплексообразующих лигандов в присутствии окислителей взамен цианистых соединений. Следует отметить, что именно технология переработки и получения чистых благородных металлов (в том числе золота) долгое время держалась в тайне, поэтому на практике могут использоваться другие нигде не опубликованные методы.

Между тем, когда процесс протекает на границе раздела твердое тело-жидкость, т. е. между растворяющим реагентом и минералом, изменение термодинамических и кинетических характеристик связано в основном с изменением состояния растворителя и

минерала, т.е. количественная характеристика структурных изменений связана с энергетическими затратами. Для данного процесса использование суммарного значения $\Delta_r G^0$ не корректно, так как в этом случае закономерное изменение в значениях $\Delta_r G^0$ отсутствует и указывает только направления процесса.

Это связано с тем, что в процессе растворения твердого вещества (минерала) в данном растворяющем реагенте происходит два процесса: - первый процесс разрушение кристаллической решетки минерала под действием растворяющего реагента и второй процесс- освобожденные свободные ионы металлов из твердой фазы минералов в раствор связываются с анионами, образуя соли, либо связываются с лигандами, образуя комплексные соединения, за счет уменьшения активности ионов металлов в растворе. Автор [3-4] эти два процесса охарактеризовал энергиями взаимодействия минералов с растворяющим реагентом, в частности суммарная энергия взаимодействия минерала с растворяющим реагентом состоит из двух энергий: первая энергия разрушения кристаллической решетки минералов под действием растворяющего реагента $\Delta_r G_1^0$, и энергия связывания $\Delta_r G_{II}^0$ ионов, перешедших из твердой фазы в раствор анионами или лигандами.

Таким образом, по мнению авторов [3-4], суммарное изменение энергии взаимодействия твердого вещества с растворяющим реагентом $\Delta_r G^0$ состоит из двух энергий $\Delta_r G^0 = \Delta_r G_1^0 + \Delta_r G_{II}^0$. Из данного соотношения вытекает четыре новых положений:

1) Это соотношение $\Delta_r G^0 = \Delta_r G_1^0 + \Delta_r G_{II}^0$ указывает на перераспределение этих энергий при взаимодействии минералов с растворяющими реагентами.

2) Суммарная энергия реакции $\Delta_r G^0$ позволяет оценить неравноценность термодинамической энергии разрушения кристаллической решетки минерала под действием растворителя $\Delta_r G_1^0$ и энергии связывания свободных ионов металлов $\Delta_r G_{II}^0$, перешедших из твердой фазы с анионами и лигандами в виде соли или комплексов соответственно.

3) Энергия разрушения кристаллической решетки под действием растворяющего реагента $\Delta_r G_1^0$ объясняет физический смысл необратимости термодинамического процесса, когда процесс протекает на границе раздела твердое тело – жидкость.

4) $\Delta_r G_1^0$ фактически характеризует меру интенсивности затраты энергии для разрушения кристаллической решетки твердого вещества под действием растворителя в зависимости от природы минерала и растворителя.

При этом значения $\Delta_r G_1^0$ будет меняться тем сильнее (более отрицательное), чем выше реакционная способность эффективно действующих реагентов. С другой стороны, высокое отрицательное значение $\Delta_r G_1^0$ указывает на уменьшение реакционной способности минералов и уменьшение последовательного прохождения конкурирующих реакций, протекающих на границе раздела твердое тело- жидкость. Из вышесказанного можно определить место и роль энергии разрушения кристаллической решетки твердого вещества (минерала) под действием окислителя или лиганда, при изучении гетерогенных процессов, протекающих на границе раздела твердое тело- жидкость.

В этом случае, можно ожидать закономерное изменение энергии в условиях растворения минералов в различных растворяющих реагентах, если рассматриваемые реакции однотипны по химизму изучаемого процесса.

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

Как осуществить такой прогноз. Такой прогноз возможен только в том случае, если используется не суммарное значение $\Delta_r G^0$, а величина энергии разрушения кристаллической

решетки взаимодействия сульфидов с окислителями $\Delta_r G^0$ в сочетании с комплексообразующими реагентами, или отдельно комплексообразующих реагентов, где n - (в случае использования окислителей) число электронов, показывающих расход окислителей для разрушения 1 моль минерала.

Если в качестве растворяющего реагента используются лиганды, то n характеризует число лигандов (при одинаковом составе комплексного соединения) необходимое для разрушения 1 моля минерала. [4].

Наиболее эффективным растворителем для растворения самородного и диспергированного золота и для золотосодержащих сульфидных минералов являются реагенты-окислители в сочетании с комплексообразующими лигандами.

В данном случае для оценки направления и глубины протекания химической реакции, т.е. для прогнозирования характера взаимодействия золота и золотосодержащих сульфидов (минералов) с растворителем необходимо одновременное рассмотрение свойств растворителя и золота и золотосодержащих продуктов.

Наличие лиганда в окислительно-восстановительной системе сдвигает потенциал этой системы в отрицательную сторону, за счет уменьшения активности ионов металлов в растворе. Так, используя уравнения Нернста:

$$E = 1,50 + 0,059 \lg a_{\text{Au}^{3+}}$$

Можно показать на примере взаимодействия самородного золота с раствором нитрита натрия в солянокислой среде т.е. в присутствии ионов хлора, что процесс состоит из двух стадий. На первой стадии. -окисление Au до Au^{3+} окислителем нитрита натрия, на второй стадии Au^{3+} связывается ионом хлором в комплекс. H Au Cl_4 ($pK=21,3$) [7].

Ионы Au^{3+} образуют с ионами Cl^- очень прочный комплекс. Поэтому в присутствии ионов Cl^- активность ионов Au^{3+} сильно уменьшается. Это, в свою очередь, приводит к снижению окислительного потенциала золота в хлоридных растворах до 0,54в и окисление его становится возможным. В присутствии лиганда Cl^- уравнение имеет следующий вид:

$$E = +0,54 + 0,059 \lg^a \frac{\text{Au}(\text{Cl}_4^-)}{\text{Au}^{3+} [\text{Cl}^-]^4}$$

Следовательно, одним из важных критериев в поиске новых эффективных окислителей в сочетаниях с лигандом является также величина константа устойчивости.

*) Международная ассоциация авторов научных открытий выдала диплом №373 на открытие автору данной статьи – “Сущность открытия состоит в том, что введение новой величины – приведенного значения химического сродства $\Delta_r G^0/n$ (данная величина $\Delta_r G^0/n$ рассчитывается исходя из энергии разрушения кристаллической решетки минерала под действием растворителя $\Delta_r G^0_1$ исходя из деления $\Delta_r G^0$ на нужное количество электронов “ n ” эквивалентных расходов окислителя в молях для разрушения одного моля минерала(сульфида) $\Delta_r G^0_1 = \Delta_r G^0/n$ ”) позволяет установить ранее неизвестная закономерность. “Закономерность изменения эффективности действия растворяющих реагентов и последовательность прохождения конкурирующих реакций протекающих на границе раздела твердое тело- жидкость находится в зависимости от приведенного значения химического сродства $\Delta_r G^0/n$ (2009) и наградила золотой медалью”

Большую информацию о различии окислительной активности того или иного вещества можно получить, рассчитывая величину $\Delta_r G^0/n$ реакции.

Реакции взаимодействия золота с известными окислителями приведены в таблице 1 и рассчитаны стандартные значения энергии Гиббса окисления золота в растворах окислителей ($\Delta_r G^0$) и приведенные значения химического сродства ($\Delta_r G^0/n$).

Сущность нахождения $\Delta_r G^0/n$ для прогноза эффективно действующего реагента при вскрытии труднорастворимых природных сульфидов (минералов) в условиях переработки минерального сырья заключается в том, что берется один минерал и множество различных растворяющих реагентов (окислители и лиганды) и в начале рассчитывается изменение

суммарной энергии Гиббса химической реакции взаимодействия одного данного минерала с различными реагентами $\Delta_r G^0$. Затем находят значения приведенного химического сродства $\Delta_r G^0/n$.

Таблица 1- Энергия Гиббса химической реакции окисления золота в различных окислителях $-\Delta_r G^0$ и приведенные значения химического сродства $-\Delta_r G^0/n$

№ Реакции	$-\Delta_r G^0$ кДж/ моль	$-\Delta_r G^0/n$ кДж/моль	
		n-количество окислителей в расчете на 1 моль золота	расхода
1 Au+3CuCl ₂ +HCl→HAuCl ₄ +3CuCl	-240,7	n=3;	-80,0
2 Au+3FeCl ₃ +HCl→HAuCl ₄ +3FeCl	-67,8	n=3;	-22,6
3 Au+6HCl+3NaNO ₂ →NaAuCl ₄ +3NO+3H ₂ O+2NaCl	150,7	n=3;	50,6
4 Au+3MnO ₂ +14KCl→3MnCl ₂ +2HAuCl ₄ +6H ₂ O	106,7	n=1,5;	71,1
5 2Au+K ₂ Cr ₂ O ₇ +14HCl→2KAuCl ₄ +2CrCl ₃ +7H ₂ O	201,5	n=2;	100,5
6 Au+6HCl+3NaClO→2NaCl+3H ₂ O+NaAuCl ₄	309,7	n=3;	103,2
7 2Au+6HCl+KClO ₃ +KCl→2KAuCl ₄ +3H ₂ O	255,3	n=2;	127,6
8 2Au+3H ₂ O ₂ +8HCl→2HAuCl ₄ +6H ₂ O	439,5	n=1,5;	293,0
9 2Au+1,5Ca(OCl) ₂ +8HCl→2HAuCl ₄ +3H ₂ O+1,5CaCl ₂	418,6	n=0.75;	558
1 5Au+3KMnO ₄ +24HCl+2KCl→5KAuCl ₄ +3MnCl ₂	1165	n=0,63;	708

В этом случае, для прогноза эффективно действующих окислителей в сочетании с лигандом, находим значения приведенного значения химического сродства ($\Delta_r G^0/n$) и для этого в начале составляем уравнение по ионно-электронному методу электронного баланса с учетом общего числа окисляющихся и восстанавливающихся атомов, входящих в формулу данного минерала (металла или сульфида). Определяем нужные количества электронов эквивалентных расходу окислителя в молях для разрушения одного моля сульфида.

Затем рассчитываем энергии разрушения кристаллической решетки минерала под действием растворителя $\Delta_r G^0_1$, (это же есть приведенное значение химического сродства ($\Delta_r G^0/n$)) исходя из деления $\Delta_r G^0$ на нужные количества электронов “n” эквивалентных расходов окислителя в молях для разрушения одного моля минерала (металла или сульфида) $\Delta_r G^0_1 = \Delta_r G^0/n$. Методология расчета электронов в редокс процессе и в целом $\Delta_r G^0/n$ приведены в работах /3-4/. На основании сравнения $\Delta_r G^0/n$ реакции взаимодействия золота с окислителями составляем новый термодинамический ряд растворителей (“силы” окислителей). Если значения $\Delta_r G^0/n$ будут более отрицательными, тем выше активность эффективно действующих реагентов /3-4/.

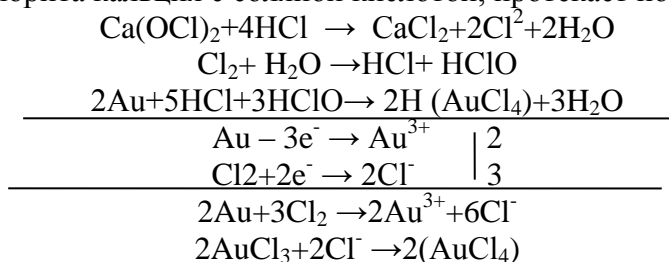
Из приведенных нами термодинамических данных $\Delta_r G^0/n$ (таблица1) следует, что наибольшую окислительную активность проявляет в основном хлорсодержащие вещества Ca(OCl)₂, KClO₃, NaClO и наименьшую нитрит натрия, совсем слабую окислительную свойства хлорид железа, затем хлорид меди. По величине $\Delta_r G^0/n$ можно составить ряд их окислительной активности : KMnO₄ > Ca (OCl)₂ > H₂O₂ > KClO₃ > NaClO > K₂Cr₂O₇ > MnO₂ > NaNO₂ > FeCl₃ > CuCl₂.

Как видно из таблицы 1 большой интерес представляет изучение и применение хлорсодержащих соединений в качестве эффективнодействующих растворителей для трудноскрываемых минералов взамен цианистого натрия. Исходя из выше приведенных данных следует, что в настоящее время намечается тенденция возрождения метода хлорирования в связи с необходимостью комплексного извлечения всех ценных компонентов руды, в особенности для вскрытия золота изоморфносвязанного с сульфидами (висмутин, антимонит, халькопирит, арсенопирит, галенит, пирит, пирротин, теллуриды, селениды и др.), а также с развитием косвенного способа получения хлорной воды, его удешевлением и возможностью широкого использования хлорирования в гидрометаллургии. В этой связи

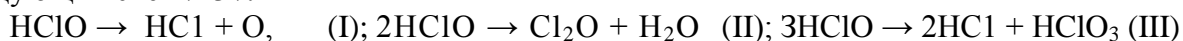
особого внимания заслуживают исследования автора с сотрудниками, разработавшими метод (мокрого хлорирования /8-10/. Как сказано выше, хлор является весьма активным окислителем золота. Вместе с тем он обладает высокой токсичностью, которая ограничивает практическое применение методов, основанных на использовании газообразного хлора.

Следовательно, созрела необходимость проведения исследований, направленных на косвенное получение хлорной воды путем взаимодействия окислителей с соляной кислотой и разработку на основе этого процесса методов растворения золота из всех золотосодержащих материалов /8-10/.

Рассмотрение теоретических расчетов на основе $\Delta_r G^0/n$ окисление золота в различных окислителях показывает эффективность гипохлорида кальция (таблица 1) как в экономическом так и экологическом отношении, поэтому рассматриваем более подробно процесс растворения металлического золота хлорной воде, образующейся при взаимодействии гипохлорита кальция с соляной кислотой, протекает по схеме:



Известно, что при наличии влаги (воды) хлор, в том числе адсорбированный на поверхности золота /11/, гидролизуется с образованием хлористоводородной и хлорноватистой кислот. Поскольку хлористоводородная кислота как сильная кислота диссоциирует полностью, то создаются благоприятные условия для сохранения хлорноватистой кислоты в недиссоциированном состоянии (константа диссоциации хлорноватистой кислоты равна $3,6 \cdot 10^{-8}$ /12/. Хлорноватистая кислота является сильным окислителем и одновременно малоустойчивым соединением и разлагается по одной из следующих схем /13 /:



При комнатной температуре хлорноватистая кислота разлагается с выделением атомарного кислорода, но разложение протекает медленно. Реакция разложения кислоты с образованием Cl_2 (реакция (II) протекает только при кипячении, а реакция (III) возможна только в щелочной среде с образованием MClO_3 / 14 /. Отсюда существуют разные мнения о том, что при окислении золота и золотосодержащих сульфидов методом мокрого хлорирования окислителями могут служить хлорноватистая кислота, атомарный кислород, либо молекулярный хлор. В работе

/ 14 / даже указывается, что в процессе хлорирования золота в водной среде окислителем может быть также атомарный хлор. Обсуждение относительной активности хлора и кислорода как окислителей без учета природы их сорреагентов и условий протекания является беспредметным.

Большую информацию о различии окислительной активности того или иного вещества можно получить, рассчитывая величину $\Delta_r G^0_{298}$ суммарной реакции (таблица 2). Из приведенных нами термодинамических данных следует, что наибольшую окислительную активность проявляет HClO и наименьшую - хлор. Но величине $\Delta_r G^0_{298}$ можно составить ряд их окислительной активности: $\text{HClO} > \text{Cl}_2 > \text{O}_2$.

Для обоснования эффективности хлорсодержащих веществ в частности HClO , Cl_2 и атомарного кислорода для вскрытия золота и золото содержащих минералов $\Delta_r G^0/n$ можно использовать понятие об энергии связи [15].

Использование понятия об энергии связи при интерпретации механизма окисления золота и золотосодержащих минералов при участии различных окислителей позволяет ближе подойти к объяснению данного процесса. Так, энергия разрыва связи (D_0) для O-O составляет 493,7 кДж/моль; для Cl-Cl -239,9 кДж/моль, а для HCl-O значение $D_0=87$ кДж

/моль [15]. Следовательно, для разрыва связи HCl-O требуется меньше энергии, чем для O-O. Уменьшение энергии разрыва связи в ряду O-O > Cl-Cl > HCl-O указывает на высокую окислительную способность HClO. Такое объяснение различия окислительной активности HClO, Cl₂, O₂ на основе сопоставления их энергии разрыва связи D₀ хорошо согласуется с рядом окислительной активности по Δ_rG⁰/n. [3-7]

Отсюда следует, что в системе H₂O + Cl₂- наиболее сильный окислитель HClO, и окисление золота и золотосодержащих минералов осуществляется в основном за счет его окислительного действия.

Общеизвестно, что среда оказывает различное влияние не только на кинетику процесса, но и в некоторых случаях и на сам характер превращения. Как видно из приведенных данных Δ_rG⁰, наибольшую окислительную активность HClO проявляет в кислой среде и наименьшую щелочной. (Таблица 2).

Таблица 2 – Стандартные энергии Гиббса (кДж/моль) реакции окисления золота различными окислителями (HClO, Cl₂, O₂)

Реакции	Δ _r G ⁰ кДж/моль
2Au+3HClO+5HCl→2HAuCl ₄ +3H ₂ O	286,1
2Au+3Cl ₂ +2HCl→2HAuCl ₄ +3H ₂ O	188,1
2Au+8HCl+3·O→2HAuCl ₄ +3H ₂ O	133,1
Au+3HClO+3NaOH→Au(OH) ₃ +3NaCl+1,5O ₂	122,4

В кислой среде проявляется сильное поляризующее действие H⁺ на анион OCl⁻, в щелочной среде это воздействие будет значительно меньшим. Следовательно, в сильно кислой среде, где концентрация ионов H⁺ велика, связывается весь кислород HClO, а в щелочной среде, где концентрация H⁺ незначительна, это ионы не могут связывать ни одного атома кислорода.

Для увеличения окислительной активности гипохлоритов в щелочной среде необходимо использовать катализаторы. В этих условиях в присутствии соединений меди (II), железа (III), кобальта(II), марганца (II) происходит каталитическое разложение гипохлоритов, в основном, с выделением кислорода.

По теоретическим расчетам согласно приведенному уравнению, для окисления 5,1·10⁻¹⁰ моль/л металлического золота, требуется 7,8·10⁻¹⁰ моль/л HClO.

Для образования такого количества HClO необходимо взять 2,6·10⁻⁴ моль/л Ca(OCl)₂. Однако, учитывая сравнительно низкую активность (32-35%) соединения по хлору, его исходная концентрация должна быть выше по сравнению с теоретической. В связи с этим исследования были начаты с изучения влияния концентрации Ca(OCl)₂ в солянокислой среде на степень перехода металлического золота из твердой фазы в раствор. Концентрация хлорной извести в одномолярном солянокислом растворе (в этом случае в ходе эксперимента не менялась концентрация соляной кислоты и оставалась постоянной) изменялась в широком диапазоне - от 0,007 до 0,2 М.

Из приведенных нами данных следует, что наиболее существенные изменения наблюдаются в пределах концентрации 0,007 — 0,020 М Ca(OCl)₂. В этих условиях степень извлечения металлического золота увеличивается от 34,8 до 93,5% и достигает максимума (98-100%) при концентрации хлорной извести 0.07М в 1М соляной кислоте.

Полученные экспериментальные результаты показывают, что в присутствии металлического золота количество выделившегося свободного хлора значительно меньше, чем в растворе той же концентрации гипохлорита кальция в его отсутствие. Это можно объяснить также расходом (H₂O + Cl₂) хлорноватистой кислоты на окисление золота. Было изучено также влияние времени перемешивания концентрации гипохлорида кальция в солянокислой среде на количество выделившегося хлора в присутствии золотосодержащего концентрата (200г). Из приведенных данных видно, что количество образующегося хлора со временем

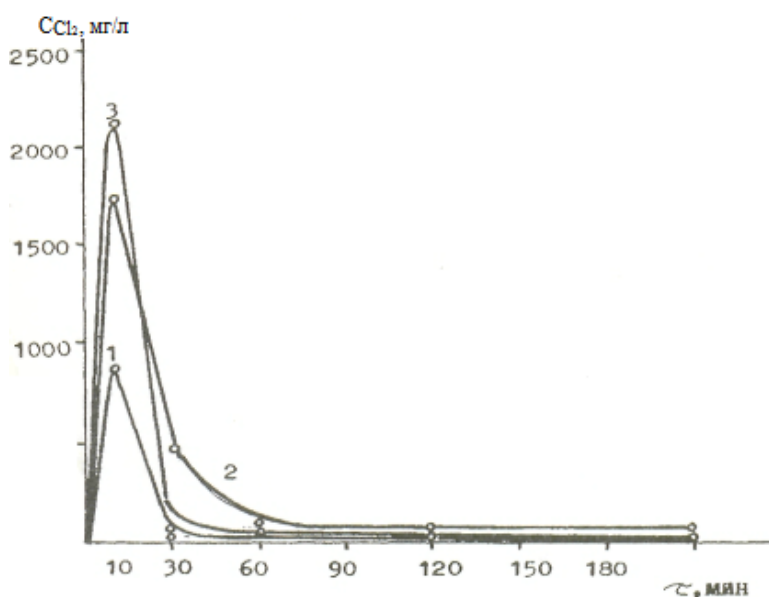
постепенно увеличивается, достигая максимума при четырехчасовом перемешивании до 1150 мг/л. Эти результаты указывают на возможность 3-кратного использования окисляющих растворов для извлечения золота из новой порции концентрата.

Из экспериментальных данных видно (рисунок 1), что интенсивное выделение свободного хлора при взаимодействии гипохлорита кальция с соляной кислотой происходит в основном первые 10 минут.

Экспериментальные данные показали, что суммарная концентрация выделившегося свободного хлора в процентах от теоретического выхода составляет от 23 до 32 % в зависимости от природы хлорсодержащих окислителей. Это указывает на возможность двух- или трехкратного использования растворов для полного извлечения золота из новой порции золотосодержащего сырья вследствие замедленного протекания редокс-реакций хлорсодержащих гипохлоритов.

В случае увеличения концентрации HCl и M/OCl_n , количество выделяющейся хлорной воды (соответственно HClO) резко увеличивается, достигая максимума в течение 10 минут, т.е. в этом случае скорость выделения хлора наибольшая [10]. Такая концентрация хлорной воды достаточна для разрушения кристаллической решетки термодинамически устойчивых сульфидов.

Тем более, что количество HClO в растворе является избыточным по отношению к золоту и золотосодержащим минералам, вследствие чего увеличивается приток HClO для поверхностной реакции сульфидов и свободного золота с хлорноватистой кислотой.



1-0,07М раствор $\text{Ca}(\text{OCl})_2$; 2-0,17М раствор $\text{Ca}(\text{OCl})_2$; 3-0,35М раствор $\text{Ca}(\text{OCl})_2$

Рисунок 1- Количество выделившегося хлора при взаимодействии гипохлорита кальция с соляной кислотой в зависимости от концентрации раствора 1 гипохлорита кальция в 1,4 М соляной кислоте.

Конечно, в целом окисление сульфидов в системе хлор-вода - очень сложный и многостадийный процесс. Необходимо учитывать также возможность спонтанных превращений за счет каталитического действия сульфидов или продуктов реакции, или наличия кинетически активной формы хлорсодержащего окислителя. Эту трудную задачу легко решить, если стремиться к упрощению исследования кинетики процесса окисления различными средствами. В данном случае необходимо взять в достаточном избытке HClO , когда кинетически активной является только форма HClO , а концентрации Cl_2 и O_2 незначительны.

При дальнейшем увеличении продолжительности перемешивания при всех концентрациях гипохлорита кальция количество выделившегося свободного хлора резко

уменьшается. Это показывает, что окислительно-восстановительная реакция гипохлорита кальция с соляной кислотой протекает не до конца.

Таким образом одним из перспективных методов является метод хлорирования, который предусматривает получение хлорной воды косвенным методом — путем смешения хлорсодержащего окислителя с водой в солянокислой среде или даже в слабощелочной среде. На основе систематических термодинамических и кинетических исследований процессов окисления золота и золотосодержащих минералов в хлорной воде, а также об его механизме нами разработана бесцианистая технология извлечения золота с применением различных вариантов хлорирования в пределах pH от 1 до 12 / 9 /.

Из выше сказанного следует, что введение $\Delta_r G^0/n$ позволило обнаружить четкую закономерность изменения энергетических затрат, связанных с изменением реакционной способности минералов и растворителей в условиях их взаимодействия на границе раздела твердое тело – жидкость.

Как показано нами [3-4] , что различие реакционной способности твердых веществ (минералов) в каком-то в данном растворителе и прогноз эффективнодействующих окислителей для вскрытия металлического золота и связанного с сульфидами можно прогнозировать по изменениям приведенной величины химического сродства, если известны все продукты реакции. Так например термодинамическую последовательность протекания сложного окислительно - восстановительного процесса как окисление золотосодержащих сульфидов с гипохлоритом кальция можно оценить используя, только значения приведенного химического сродства $\Delta_r G_1^0 = \Delta_r G^0 / n$ предложенного автором настоящей статьи. [4] Методология нахождения приведенного значения химического сродства $\Delta_r G^0 / n$ для прогноза последовательности прохождения реакции и одновременно для прогноза различия реакционной способности минералов по отношению к данному реагенту заключается в том, что в этом случае исследуются взаимодействия различных минералов по отношению только к одному растворяющему реагенту. Затем рассчитываются также величины энергии разрушения кристаллической решетки минералов по отношению к данному реагенту $\Delta_r G^0/n$. Результаты рассчитанных значений $\Delta_r G^0/n$ для многих минералов в различных растворяющих реагентах показали, что различия реакционной способности твердых веществ (минералов) в каком-то данном растворителе можно прогнозировать по изменениям $\Delta_r G^0/n$ химической реакции, если известны все продукты реакции.

Это хорошо видно при сопоставлении величины приведенного химического сродства реакции процесса окисления золотосодержащих сульфидов-висмутита, антимонита, арсенопирита, халькопирита, пирита, в растворе гипохлорита кальция в солянокислой среде (таблица 3).

Нами показано, что термодинамическое описание (таблица1)последовательности протекания конкурирующих реакций окисления вышеуказанных сульфидов в хлорноватистой кислоте осуществляется в ряду $Bi_2S_3 > Sb_2S_3 > FeAsS > CuFeS_2 > FeS_2$. При этом большая убыль ($\Delta_r G^0/n$) в перечисленных процессах указывает на легкость их протекания слева направо .

Как видно из таблицы 3 наблюдаем незакономерное изменение рассчитанного суммарного значения классического химического сродства ($\Delta_r G^0$)при переходе от висмутита к пириту при окислении их в хлорноватистой кислоте. В то время обнаруживается, что использование рассчитанного значения приведенного значения химического сродства ($\Delta_r G^0/n$) закономерно изменяется, при переходе процесса окисления от висмутита к пириту в хлорноватистой кислоте и при этом отрицательное значение ($\Delta_r G^0/n$) закономерно увеличивается при переходе от висмутита к пириту.

Это указывает , не только на уменьшение реакционной способности, сульфидов в ряду $Bi_2S_3 > Sb_2S_3 > FeAsS > CuFeS_2 > FeS_2$, но и падения последовательности прохождения этих конкурирующих реакций взаимодействия этих сульфидов с хлорноватистой кислотой на основе сравнения $\Delta_r G^0/n$. Из этого следует, важность значения энергии разрушения кристаллической решетки золото содержащих сульфидов под действием окислителя –

хлорноватистой кислоты для прогноза различие химической активности и последовательности прохождения реакции ($\Delta_r G^0/n$). Таких примеров много. Об изменении реакционной способности сульфидов в хлорноватистой кислоте, т.е. уменьшении реакционной способности в ряду $\text{Bi}_2\text{S}_3 > \text{Sb}_2\text{S}_3 > \text{FeAsS} > \text{CuFeS}_2 > \text{FeS}_2$, можно также судить, оперируя величинами средней атомной энергии Гиббса ($\Delta_f G^0$) образования. (Таблица 3, пункт 3) Ряд реакционной способности сульфидов, составленный на основе $\Delta_r G^0 / n$ в хлорноватистой кислоте, совпадает в рядом реакционной способности, составленным на основе средней атомной энергии Гиббса образования $\Delta_f G^0$ сульфидов.

Таблица 3 – Энергия Гиббса химической реакции окисления висмутита, антимонита, арсенопирита, халькопирита, пирита, в растворе в хлорноватистой кислоте $\Delta_r G^0$, и приведенного значения химического сродства $\Delta_r G^0 / n$, и, средней атомной энергии Гиббса образования сульфидов $\Delta_f G^0$

Реакции	$-\Delta_r G^0$, кДж/моль Реакции	$\Delta_r G^0/n$ кДж/моль Расход окислителя в расчете на 1 моль сульфида	$\Delta_f G^0$ *) кДж/моль/а том
$\text{Bi}_2\text{S}_3 + 3\text{HClO} + 3\text{HCl} \rightarrow 2\text{BiCl}_3 + 3\text{S}^0 + 3\text{H}_2\text{O}$	659,3	n=3; 220	30,6
$\text{Sb}_2\text{S}_3 + 3\text{HClO} + 5\text{HCl} \rightarrow 2\text{HSbCl}_4 + 3\text{S}^0 + 3\text{H}_2\text{O}$	701,0	n=3; 233,6	31,2
$\text{FeAsS} + 3\text{HClO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{FeCl}_3 + \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{S}$	789	n=3; 263,0	36,5
$2\text{CuFeS}_2 + 5\text{HClO} + 5\text{HCl} \rightarrow 2\text{CuCl}_2 + 3\text{FeCl}_3 + 4\text{S}^0 + 5\text{H}_2\text{O}$	1209,7	n= 2,5; 488,0	44,7
$2\text{FeS}_2 + 3\text{HClO} + 3\text{HCl} \rightarrow 4\text{S}^0 + 2\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	912	n=1,5; 674	54,4

Фактически наблюдаем как в [2-3], что ход изменения $\Delta_f G^0$ указанных сульфидов и ход изменения $\Delta_r G^0/n$ их с хлорноватистой кислотой совпадают. Такой установленный факт в соответствии $\Delta_f G^0$ и $-\Delta_r G^0/n$ на данном примере особенно важен в практическом отношении, так как термодинамические характеристики процессов образования и окисления сопоставимы как указано в работах. [2-3] вскрытия золото и золотосодержащих сульфидов изменяется симбатно с изменением средней атомной энергии Гиббса образования $\Delta_f G^0$ и приведенного значения энергии Гиббса взаимодействия минерала с окислителями. $\Delta_r G^0/n$. На основе использование последних выбрано эффективнодействующие реагенты для вскрытия золота и золотосодержащих сульфидов и разработана новое бесцианистая технология извлечения золото и золотосодержащего сульфидов [8-9]. При этом соответствующие значения средней атомной энергии Гиббса образования минералов $\Delta_f G^0$ и приведенного значения химического сродства $\Delta_r G^0/n$ окажутся сопоставимыми, поскольку первоначальные термодинамические условия для всех реакций будут одинаковыми.

Благодаря этому, возможно прогнозирование неизученных процессов и целенаправленный поиск оптимальных условий перевода минералов из твердой фазы в раствор. Следовательно, важным показателем, характеризующим реакционную способность минералов, является средняя атомная энергия Гиббса, предложенная автором работы [1-2]. Она особенно ценна в тех случаях, когда количественная оценка термодинамических характеристик (энергия Гиббса химической реакции ($\Delta_r G^0$ и $\Delta_r G^0/n$) процессов взаимодействия минералов с растворителем затруднительна из-за отсутствия точных сведений о составе продуктов реакции .

Данный прогноз эффективности действия хлорноватистой кислоты для вскрытия золота и золотосодержащих сульфидов $\text{Bi}_2\text{S}_3 > \text{Sb}_2\text{S}_3 > \text{FeAsS} > \text{CuFeS}_2 > \text{FeS}_2$, на основе теоретического расчета приведенного значения химического сродства $\Delta_r G^0/n$ и средней атомной энергии Гиббса их образования $\Delta_f G^0$ подтвержден по экспериментальным данным удельной скорости их взаимодействия с хлорноватистой кислотой.

*) Международная ассоциация авторов научных открытий выдала диплом №238 на открытие – “Сущность открытия состоит в том, что введение новой величины – средней атомной энергии Гиббса образования $\Delta_f \bar{G}^0$ (определенной как стандартная энергия Гиббса образования $\Delta_f \bar{G}^0$ соединения из простых веществ, деленная на число n всех атомов вещества) позволило обнаружить неизвестную ранее закономерность: скорость растворения минералов в комплексообразующих растворах и окислительных средах возрастает с уменьшением их средней атомной энергии Гиббса образования.”

Кроме того установлена функциональной связи между $\Delta_f \bar{G}^0$ и $\lg W$ (рис. 1). Такая взаимосвязь

позволяет ориентировочно предсказать скорость неизученных реакций в пределах однотипных реакций, тем самым осуществлять количественное прогнозирование. Так, используя зависимость

$\lg W - \Delta_f \bar{G}^0$ можно методом интерполяции находить скорость неизученных реакции окисления галенита, сфалерита в системе гипохлорит кальция - соляная кислота - сульфид.

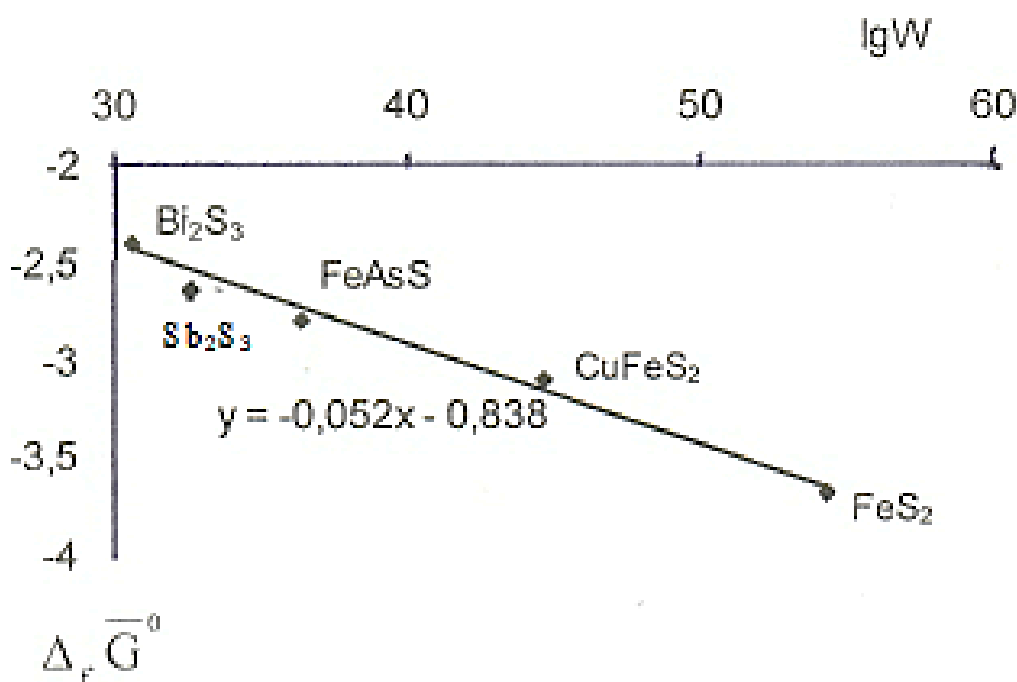


Рисунок 1 - Зависимость логарифмов удельной скорости растворения минералов от средней атомной энергии Гиббса их образования

Выводы

На основе использования приведенного значения химического средства $\Delta_r G^0/n$ реакции окисления золота в различных окислителей установлена закономерность изменения эффективности действия окислителей, а так же последовательности прохождения конкурирующих реакций при изучений характер взаимодействия золотосодержащих сульфидов Bi_2S_3 , Sb_2S_3 , FeAsS , CuFeS_2 , FeS_2 в азотной кислоте, и она изменяется симбатно в зависимости от приведенного значения химического средства ($\Delta_r G^0/n$). Впервые установленные факты соответствия $\Delta_f \bar{G}^0$ и $\Delta_r G^0/n$ указывает правомерности сопоставимости термодинамического процесса образования и растворения пределах однотипных реакции. Прогноз эффективности хлорноватистой кислоты для вскрытия золота и золотосодержащих сульфидов подтвержден на основе по экспериментальным данным удельной скорости их растворения.

Литература

1. В.В. Лодейщиков Извлечения золота из упорных руд и концентратов. – М: Изд. «Недра» 1968г.
2. Х. К. Оспанов «Физико-химические основы избирательного растворения минералов» Москва «Недра» 1993 стр. 175
3. Х. К. Оспанов «Термодинамика и кинетика гетерогенных (неравновесных) химических процессов» (учебное пособие) Издание 2-е
Переработанное и дополненное Алматы «Комплекс» 2006г.стр.- 324.
4. Оспанов Х.К. Прогноз эффективно действующих реагентов и последовательного прохождения конкурирующих сложных реакций на границе раздела твердое тело-жидкость // Вестник КазНУ, сер. хим. № 4 (56) - 2009. - С. - 66-72
5. Оспанов Х.К. Химическое сродство- реакционная способность и (растворителей) в условиях их взаимодействиях на границе раздела твердое тело-жидкость // Вестник КазНУ, сер. хим., №2 (54). - 2009. - С. 7-15.
6. «Вскрытие золотосодержащих сульфидов-мышьяковых концентратов азотной кислотой» «Гидрометаллургия золота» Издательство «Наука» Москва 1980
А.К. Кунбазаров, Е.Л.Попов, М.А.Орел, и др.. стр. 23-26
7. Справочник Химика . том третий , Издательство «Химия», Москва 1985 Ленинград стр140.
8. Х.К. Оспанов, А.Х. Оспанов механизме окисления золота и золосодержащих минералов в хлорной воде жфх.М: 2000. Т. 74№8 с. 1489-1496.
9. Х.К. Оспанов. А.Х. Оспанов Физико-химические основы переработки золотосодержащего сырья методом легкого хлорирования. Алматы “Қазақ университеті” 2002 . с 202.

АЛТЫННЫҢ ӘР ТҮРЛІ ТОТЫҚТЫРҒЫШТА ТОТЫҒУ РЕАКЦИАСЫНЫҢ БІРТІНДЕП ЖҮРУІН ДӘЛЕЛДЕУ

Х.К. Оспанов

Әль-Фараби атындағы қазақ ұлттық университеті

Алтынның әр түрлі тотықтырғышта тотығу реакциясының біртіндеп жүруін реакцияларының химиялық ұқсастықтың жаңа қасиетінің мәліметтері арқылы тиімді әсер етуші реагенттердің және қатты дене-сұйық фазааралық шекарасындағы бәсекелес реакциялардың жүруінің болжауы табылды.

SCIENTIFIC BASES OF BREAKING DOWN OF AURIFEROUS MINERALS FOR GOLD RECOVERY BY VARIOUS DISSOLUTION REAGENTS WITH NON- TRADITIONAL THERMODYNAMIC AND KINETIC METHODS UNDER THE CONDITIONS OF HYDROMETALLURGICAL PROCESS.

Kh.K. Ospanov

Al-Farabi kazakh national university

Established consistent pattern of effectiveness of action of oxidants on breaking down of auriferous minerals for gold recovery and realized prediction of consecutive dissolution of auriferous sulfides in hypochloric acid on basis of comparison of specified value of chemical affinity.