

МИКРОВОЛНОВАЯ АКТИВАЦИЯ РАСТВОРЕНИЯ КИСЛОТОУПОРНЫХ КОМПОНЕНТОВ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Я.О. Шабловский

*Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого,
Белоруссия, 246746, г. Гомель, просп. Октября, 48*

*Адрес для переписки: Шабловский Ярослав Олегович,
E-mail: ya.shablowsky@yandex.ru*

Исследованы возможности микроволновой химии в части активации реакций растворения кислотоупорных компонентов при переработке минерального сырья. Выявлены и разграничены два альтернативных режима обработки гетерогенных реакционных смесей сверхвысокочастотным (СВЧ) электромагнитным полем. При этом, с одной стороны, необходимо приведение частоты активирующего микроволнового поля в соответствие с гранулометрическим составом гетерогенной реакционной смеси, а с другой стороны, целесообразно вовлечение в реакционный процесс сильнодиэлектрических веществ, обладающих большими диэлектрическими потерями. Обозначенный подход послужил отправной точкой для разработки технологических схем извлечения осмия и золота. Для извлечения осмия предложена двухступенчатая схема СВЧ обработки сырья, позволяющая обеспечить продуцирование атомарного кислорода в жидкой фазе пульпы, а в конечном итоге – интенсивное окисление её твёрдой фазы. При этом для улавливания летучего оксида OsO₄ осмийсодержащие возгоны следует пропускать через термостатированный при температуре ~ 295 ÷ 298 К раствор олефина в инертном органическом растворителе. Для извлечения тонкого (ультрадисперсного) золота предложен метод гидратного хлорирования. При его осуществлении решающее значение имеет контролируемое нагнетание углекислого газа, стабилизирующее кислотность реакционной смеси и тем самым обеспечивающее автоколебательный характер результирующего процесса растворения золота с образованием тетрахлоаурат(III)-анионов [AuCl₄]⁻

Ключевые слова: растворение, кислотоупорность, осмий, оксид осмия (VIII), золото, хлорирование, концентрационные автоколебания, микроволновая активация, СВЧ поле

MICROWAVE ACTIVATION OF SOLVING ACID-RESISTANT COMPONENTS OF RAW MINERAL MATERIALS

Ya.O. Shablovsky

*Gomel State Technical University,
Belorussia, 246746, Gomel, prosp. Oktyabrya, 48*

*Corresponding author: Shablovsky Yaroslav Olegovich,
E-mail: ya.shablovsky@yandex.ru*

Activation of raw materials processing by means of ultrahigh-frequency processing provides unique opportunities due to the ability of electromagnetic microwaves to exert specific action on reaction mixtures. The action is both thermal and non-thermal, so quite new possibilities for controlling reactions arise when a heterogeneous reaction mixture is being processed in ultrahigh-frequency electric field. First of all, one should take into account valuable operational properties of microwave heating. It is selective and its selectivity is able to widen or even to eliminate the limitations imposed on the reaction course, aside from accelerating the reaction itself. The principal non-thermal action of microwave processing is enhancing the selectivity of a reaction. There exist two general possibilities. Microwave processing is able (i) to facilitate the thermodynamically allowed process and (ii) to induce nonlinearity or bifurcation of the process in the microwave field. With account of that we consider heterogeneous reactions providing extraction of noble metals from acid-resistant raw materials. Namely, regimes of microwave-assisted extraction processes for osmium and for gold are determined. Special attention is paid to solving gold with forming tetrachloroaurate(III)-anions $[\text{AuCl}_4]^-$ in the regime of concentrational self-oscillation.

Keywords: solving, acid resistance, osmium, osmium (VIII) oxide, gold, chlorination, concentrational self-oscillation, microwave activation, ultrahigh-frequency electric field

Введение. Большинство технологически значимых химических процессов в той или иной мере связано с растворением, поэтому отправной точкой поиска путей управления такими процессами чаще всего служит растворитель [1]. Удачный выбор растворителя способен стать ключом к решению химико-технологической задачи в целом [2]. В особенности это относится к переработке кислотоупорных сырьевых материалов, т.к. вариативность доступных промышленно применимых растворителей, пригодных для обработки таких материалов, существенно уступает вариативности этих материалов.

Кислотоупорными могут быть не только извлекаемые целевые компоненты (золото, платиноиды) или формы их нахождения (теллуриды золота, интерметаллиды платиноидов), но и вмещающие или сопутствующие компоненты сырья (золотоносные пиритовые руды, платиносодержащие угли). В подобных случаях целесообразно модифицирование свойств химической системы посредством физических воздействий.

Идея такого модифицирования не нова [3]. В той или иной мере апробированы все возможные физические воздействия на химические системы. На современном этапе при необходимости нетермического воздействия на химическую систему в большинстве случаев используют ультразвуковую активацию (см., например, [4]). На этом фоне недооценены возможности микроволновой (сверхвысокочастотной) электромагнитной активации, применяемой преимущественно в лабораторной практике и рассматриваемой как альтернатива термической активации. Последнее отчасти правомерно, поскольку микроволновая активация вещества сопровождается его разогревом. Вместе с тем, этот разогрев селективен, что ставит его в особое промежуточное положение между термическими и нетермическими методами химической активации [5]. В данной работе исследованы возможности микроволновой активации окислительного растворения сырья при извлечении осмия и золота.

Теоретический анализ

Для оценки химического процесса, активируемого в n -компонентной реакционной системе микроволновым полем с интенсивностью I и частотой f , введём параметр микроволновой активации

$$\mathfrak{Z} = If \sum_{l=1}^n \nu_l \operatorname{tg} \delta_l, \quad (1)$$

где ν – число молей вещества, δ – угол диэлектрических потерь. Существенно, что данная сумма – алгебраическая: слагаемые, относящиеся к реагентам, должны учитываться с положительным знаком, а слагаемые, относящиеся к продуктам реакции, должны учитываться с отрицательным знаком.

Отрицательность параметра \mathfrak{Z} указывает на то, что в данной химической системе индуцируемый микроволновым полем процесс протекает немонотонно и/или бифуркативно. Положительность параметра \mathfrak{Z} означает, что микроволновая обработка благоприятствует протеканию термодинамически разрешённого процесса.

Случай $\mathfrak{Z} > 0$ имеет место, если микроволновое излучение поглощают преимущественно реагенты, и реализуется «автоматически», если продукты реакции удаляются из реакционной смеси. Помимо этого, случай $\mathfrak{Z} > 0$ также охватывает физические трансформации вещества в микроволновом поле – сушка, регенерация сорбентов и т.п. Именно для активации таких процессов чаще всего используется микроволновое воздействие на вещество. Между тем, круг химических задач, потенциально решаемых посредством микроволновой активации, значительно шире. Здесь мы выявим дополнительные технологические возможности, которые создаст приведение рабочей частоты f микроволнового поля в соответствие с гранулометрическим составом твёрдых реагентов. Для этого проанализируем выражение (1).

Параметр \mathfrak{Z} определяет соотношение между мощностями, поглощаемыми в микроволновом поле реагентами и продуктами реакции. Численная оценка показала, что основная часть (свыше 93 %) этого поглощения приходится на поверхностный слой вещества толщиной

$$\tilde{d} = \frac{c}{\pi f \operatorname{tg} \delta},$$

где c – скорость волны в веществе. Следовательно, в случаях, когда при осуществлении гетерогенной реакции необходим однородный разогрев реагентов, характерный размер r занимаемых ими гомофазных областей должен удовлетворять требованию

$$r \leq \tilde{d}. \quad (2)$$

Альтернативный случай

$$r > \tilde{d} \quad (3)$$

заслуживает отдельного обсуждения.

Для сильных диэлектриков – веществ с большими диэлектрическими потерями – соотношение (3) может иметь место даже при не слишком высоких частотах. Сильными диэлектриками являются, в частности, пероксид водорода, циановодород, аммиак, а также всевозможные водные системы, в том числе гидраты. В режиме, отвечающем соотношению (3), целесообразно проводить обработку минеральных пульп, содержащих кислотоупорные компоненты. Далее мы покажем это применительно к извлечению осмия и золота.

Микроволновая активация извлечения осмия

Осмий – самый редкий платиноид, одновременно являющийся самым трудноизвлекаемым из-за выраженной склонности к окислению до летучего оксида OsO₄ [6]. Осмий встречается в самородном состоянии и в минералах платины, но наиболее перспективное сырьё для получения осмия – побочные продукты переработки медно-никелевых и медно-молибденовых сульфидных руд [7]: пыли газовых фильтров, анодные шламы, послеэкстракционные межфазные суспензии, побочные осадки маточных растворов и т.д.

Предлагается следующая двухступенчатая схема СВЧ обработки осмийсодержащего сырья для извлечения осмия.

Вначале сырьё подвергают первичной СВЧ обработке для отгонки оксида OsO₄. После этого вторичной СВЧ обработке подвергают смесь твёрдого остатка первичной обработки с 30%-ным водным раствором пероксида водорода. Жидкая фаза такой пульпы – сильный диэлектрик, благодаря чему СВЧ обработка пульпы вызовет в ней разложение пероксида водорода с отщеплением кислорода в атомарном состоянии. Это обеспечит интенсивное окисление твёрдой фазы пульпы с возгонкой образующегося оксида осмия(VIII).

Поясним особенности предлагаемой технологической схемы.

Разложение пероксида водорода



термодинамически разрешено, но в макроскопическом объёме пероксид водорода плохо поддаётся разложению, т.к. первичный процесс



по нашей численной оценке, требует активации $\Delta_r G \sim 40$ кДж/моль, а продукты распада (4) взаимодействуют между собой антибатно:



Микроволновая обработка пульпы позволит не только преодолеть активационный порог распада (4), но и обратить на пользу конкурирующие вторичные процессы (5), (6). В самом деле, СВЧ воздействие инициирует первичную реакцию (4) в жидкофазных микрообластях, равномерно распределённых в объёме пульпы и граничащих с её твёрдой фазой. Благодаря этому вторичные реакции (5), (6) по отношению к целевому окислительному процессу окажутся симбатными: они обе продуцируют в пульпе свободный кислород, обеспечивающий интенсивное окисление твёрдой фазы пульпы.

Особо важное значение имеет улавливание летучего оксида OsO_4 . Осмийсодержащие возгоны следует пропускать через термостатированный при температуре $\sim 295 \div 298 \text{ К}$ раствор олефина в инертном органическом растворителе (эфир, ацетон, хлороформ, бензол, гексан, диоксан).

Предлагаемый способ улавливания оксида осмия(VIII) основан на его специфической способности присоединяться по двойной связи к олефинам в инертных растворителях. Как известно [8], при таком присоединении образуются эфиры осмиевой кислоты. Это удобно, т.к. эфиры осмиевой кислоты разлагаются разбавленными кислотами с образованием осмиевой кислоты H_2OsO_4 , которую легко перегнать с водяным паром, а затем восстановить до металлического осмия (например, формальдегидом).

Улавливание оксида осмия(VIII) растворами олефинов в инертных органических растворителях исключительно высокоселективно по осмию и потому позволит нарастить его производство, в особенности, если обеспечить такое улавливание на первой ступени утилизации обжиговых газов при высокотемпературной обработке сырья, богатого осмием. На это следует обратить особое внимание, т.к. в современной промышленной практике какие-либо специальные приёмы для улавливания оксида осмия(VIII) не

предусматриваются [9]. Обычно полагают (см., например, [10]), что осмий скапливается в промывной серной кислоте, образующейся в системе мокрой очистки обжиговых газов медных, никелевых и молибденовых производств. В действительности серная кислота – неэффективный накопитель осмия.

Физический аспект обозначенной проблемы предопределяется тем, что OsO_4 кипит при температуре $\sim 403 \text{ K}$, поэтому у оксида осмия(VIII) в горячей серной кислоте заведомо велик «проскок». Ещё более существенен химический аспект данной проблемы. Проанализируем его.

Промывная серная кислота неизбежно содержит значительное количество остаточного (неокисленного) сернистого газа SO_2 . Термодинамический анализ показывает: при температурах ниже 403 K реакция $\text{OsO}_4 + 2\text{SO}_2 \leftrightarrow \text{OsO}_2 + 2\text{SO}_3$ протекает в прямом направлении, а понижение температуры смещает данное равновесие вправо. С учётом этих особенностей принципиально возможно улавливание оксида осмия(VIII) насыщенным раствором сернистого газа в холодной воде, где осмий будет накапливаться в форме нелетучего и нерастворимого оксида осмия(IV). Однако если SO_2 содержится не в воде, а в растворе серной кислоты, то на поведение осмия в таком растворе повлияют два неблагоприятных фактора.

Во-первых, в растворе возникнет конкуренция диссоциаций сильной и слабой кислот, что создаст предпосылки для предпочтительной координации сульфит-анионов SO_3^{2-} в качестве лигандов. Во-вторых, присутствие сильного окислителя (а именно, окислительно-восстановительный потенциал выше $0.79 \div 0.85 \text{ В}$) затруднит восстановление осмия(VIII).

Известно [11], что в растворах серной кислоты при окислительно-восстановительном потенциале $0,96 \div 1,12 \text{ В}$ осмий(VIII) восстанавливается только до осмия(VI), т.е. до состояния, в котором осмий в наибольшей степени склонен к комплексообразованию (см. [12]). В результате совместного действия двух вышеназванных факторов в растворе сернистого газа в серной кислоте вместо оксида осмия(IV) образуются сульфитокомплексы осмия(VI). Такие комплексы недавно были обнаружены [13]. Об их свойствах на современном

этапе известно слишком мало, тем не менее, можно констатировать, что выделение осмия из промышленных серноокислых растворов малопродуктивно.

Микроволновая активация извлечения золота

Тонкочешуйчатое золото, часто называемое плавучим золотом, удерживается на плаву силой поверхностного натяжения и теряется при промывании шлихового золота [14]. Тонковкрапленное золото в сульфидных минералах инкапсулировано в виде включений размером $\sim 3 \div 5$ мкм и недоступно для цианирования даже после размола сырья [15]. Тонкое золото названных двух видов можно извлечь, активируя СВЧ воздействием окислитель в золотосодержащей реакционной смеси. Выявим эту возможность.

Окисление золота наиболее продуктивно, если окислителем служит атомарный хлор. Доказано [16, с. 123], что хлорное растворение золота в 43 раза быстрее растворения золота в аэрируемых растворах щелочных цианидов и почти в 13 раз быстрее цианирования с продувкой кислорода. В лабораторных условиях атомарный хлор генерируют приготовлением "царской водки", фотохимическим путём либо термолизом хлорида. При обработке больших объёмов сырья, в частности, в хлоридной металлургии золота, предпочтителен гипохлоритный метод – генерирование атомарного хлора при разложении гипохлорита в водном растворе [17]. Теоретически наилучший результат способно дать разложение гипохлорита лития. Из-за его дороговизны на практике применяют гипохлориты натрия и кальция. Гипохлорит натрия NaClO , неустойчивый в свободном состоянии, легко получить в растворе бездиафрагменным электролизом раствора хлорида натрия, но раствор NaClO также неустойчив [18, с. 48–56]. Оптимальным окислителем в современной хлоридной металлургии золота признан гипохлорит кальция Ca(ClO)_2 [19, с. 134–136], однако известные способы его применения слишком чувствительны к химической чистоте гипохлорита. Это ограничивает возможности внедрения гипохлоритного метода, т.к. в промышленных объёмах гипохлорит кальция

доступен только в форме хлорной извести. Ниже предлагается коренное усовершенствование гипохлоритного метода – гидратное хлорирование золота, активируемое СВЧ воздействием.

Для осуществления гидратного хлорирования золота в охлаждённое ниже 282 К золотосодержащее минеральное сырьё необходимо добавить гидратную смесь и подвергнуть полученную гидратно-минеральную смесь СВЧ обработке, выполнив следующие три условия.

1. В гидратной смеси, состоящей из гидрата хлора и гидрата гипохлорита кальция, на 100 г связанной воды гидрата хлора приходится не менее 36 г безводного гипохлорита кальция.

2. Начальная температура гидратно-минеральной смеси $282 \text{ K} \leq T < 282.6 \text{ K}$, а текущая температура реакционной смеси поддерживается ниже 310 К.

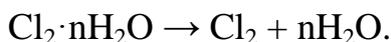
3. СВЧ обработка производится при поддержании в реакторе повышенного давления $p(T) \geq p^\circ + \hat{p}_{\text{CO}_2}$. Зависящее от температуры добавочное давление \hat{p}_{CO_2} создаётся нагнетанием углекислого газа и определяется равенством

$$\hat{p}_{\text{CO}_2} = \frac{a(a^2 - K_{\text{W}})}{\Gamma K_1(a + 2K_2)}. \quad (7)$$

Здесь p° – стандартное давление, a – активность катионов гидроксония в жидкой фазе пульпы ($-\log a = \text{pH}$), K_{W} – ионное произведение воды, K_1 и K_2 – константы диссоциации угольной кислоты по первой и по второй ступени соответственно.

СВЧ воздействию отводится активирующая роль. Начальная температура гидратно-минеральной смеси соответствует верхней границе термической устойчивости гидрата хлора, который, являясь самым сильнодиэлектрическим компонентом гидратно-минеральной смеси, в наибольшей степени

восприимчив к СВЧ воздействию. Благодаря этому отправной точкой процесса явится разложение гидрата хлора:



Данное разложение будет протекать в поровых пространствах смеси, т.е. в замкнутых микрообластях, и выделяющийся хлор гидролизуется высвобождаемой гидратной водой, образуя хлорноватистую кислоту HClO :



Ввиду эндотермичности прямой реакции (8) СВЧ разогрев будет благоприятствовать этому процессу: проведённая нами обработка экспериментальных данных [20] показала, что температурную зависимость константы равновесия (8) можно выразить эмпирическим равенством

$$K_c = \frac{10^{-4}}{9.372 - 1.599 \ln T}.$$

Как видно из представленного выражения, доля гидролизуемого хлора невелика. Основная часть высвобожденной гидратной воды послужит гидролитической средой для гипохлорита кальция, что и определяет весовое соотношение компонентов гидратной смеси (условие 1).

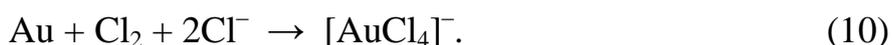
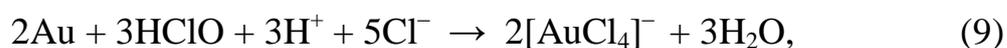
Введение в реакционную смесь углекислого газа позволит использовать гидрат гипохлорита кальция в форме коммерчески доступной хлорной извести $\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При её разложении, ведущем к образованию хлорноватистой кислоты, углекислый газ "дезактивирует" примесь гидроксида кальция и одновременно обеспечит высвобождение хлорида кальция:



В свою очередь, хлорид кальция создаст в реакционной смеси избыток хлорид-ионов для образования анионных комплексов $[\text{AuCl}_4]^-$.

Анион $[\text{AuCl}_4]^-$ устойчив при $\text{pH} < 3,5$ [21]; то же требуется для образования атомарного хлора при гидролизе гипохлорита [22]. Нагнетание давления (7) стабилизирует кислотность реакционной системы и тем самым создаст в ней обратную связь, обеспечивающую цикличность гидролиза-регидролиза хлора (8), а в конечном итоге – хлорное растворение золота в режиме концентрационных автоколебаний. Проанализируем химическую природу этих автоколебаний.

Хлорное растворение золота описывается схемами [23]



При температуре выше 310 К хлорноватистая кислота подвержена распаду [22]



Углекислотное понижение pH нагнетанием давления (7) подавит данный распад, инициируя окисление золота хлорноватистой кислотой [реакция (9)]. В изучаемой реакционной системе хлорноватистая кислота образуется при гидролизе хлора и при гидролизе гипохлорита кальция. При гидролизе хлора константа равновесия невелика (см. выше), и пороговое превышение концентрации HClO сместит равновесие (8) влево. Инвертирование направления процесса (8) увеличит интенсивность окисления золота свободным хлором [реакция (10)]. При постоянном значении pH, стабилизированном посредством контролируемого давления \hat{p}_{CO_2} , реакция (10) будет преобладать до порогового израсходования хлорид-ионов. Подпороговая концентрация

хлорид-ионов вызовет очередное инвертирование процесса (8) и новый цикл хлорирования золота, начальной фазой которого явится возобновление гидролиза хлора с образованием хлорид-ионов, повышение концентрации которых восстановит преобладание реакции (9).

Каждой из двух фаз описанного цикла сопряжён "свой" процесс хлорирования золота, но оба эти процесса ведут к образованию тетрахлороаурат(III)-анионов $[\text{AuCl}_4]^-$. Термодинамический расчёт показал, что фазы цикла близки по величине приращения молярной энергии Гиббса: $-\Delta_r G \sim 286$ кДж/моль для реакции (9), $-\Delta_r G \sim 188$ кДж/моль для реакции (10). Отмеченная термодинамически скомпенсированная бифуркативность и является фундаментальной предпосылкой автоколебаний при гидратном хлорировании золота. В свою очередь, автоколебательный характер хлорирования золота обеспечит стабильность результирующего процесса его растворения. Благодаря этому гидратное хлорирование может эффективно использоваться в случаях, когда для извлечения золота необходим особо сильный окислитель.

Такой окислитель требуется для переработки сырья с фракцией плавучего золота и для выщелачивания руд, содержащих теллуриды золота. Наряду с указанным, представляется перспективным применение гидратного хлорирования для вскрытия золотоносных сульфидов (пирротин, пирит, арсенопирит, халькопирит). Активный хлор в воде легко окисляет сульфидную серу до сульфатной [24], за счёт чего гидратное хлорирование способно избавить от необходимости сверхтонкого измельчения упорных сульфидных руд.

Микроволновая активация разложения углеродсодержащего сырья

Вышеизложенное относится к «идеальному» сырью, не содержащему углеродистое вещество. В реальном благороднометальном сырье углеродистое вещество может быть не только сопутствующим, но и вмещающим (графит,

угли, буроугольные шламы, осадочные породы, в том числе сланцы). При этом с сульфидами металлов углеродистое вещество образует фрамбоиды, а с золотом и платиноидами – металлоорганические соединения, в том числе интеркаляты графита [25]. В силу указанных причин отделить углеродистое вещество (в особенности графит) от благородных компонентов физическим путём невозможно. СВЧ обработку углеродсодержащего благороднометаллического сырья следует производить двухступенчато: гидратному хлорированию должно предшествовать химическое удаление углеродистого вещества.

Такое удаление несложно осуществить, если углеродистое вещество сопутствует золотоносным сульфидам, уступая им в долевым соотношении. Известно [24], что при измельчении золотоносных сульфидов до $0,05 \div 0,3$ мм температура их воспламенения понижается до $350 \div 425^{\circ}\text{C}$. В микроволновом диапазоне пиритовые породы проявляют выраженные сильнодиэлектрические свойства (см. рисунок). Благодаря этому СВЧ обработка сульфидно-углеродистого сырья даст сразу два технических результата: разложение инкапсулирующих золото сульфидов и выгорание углеродистого вещества.

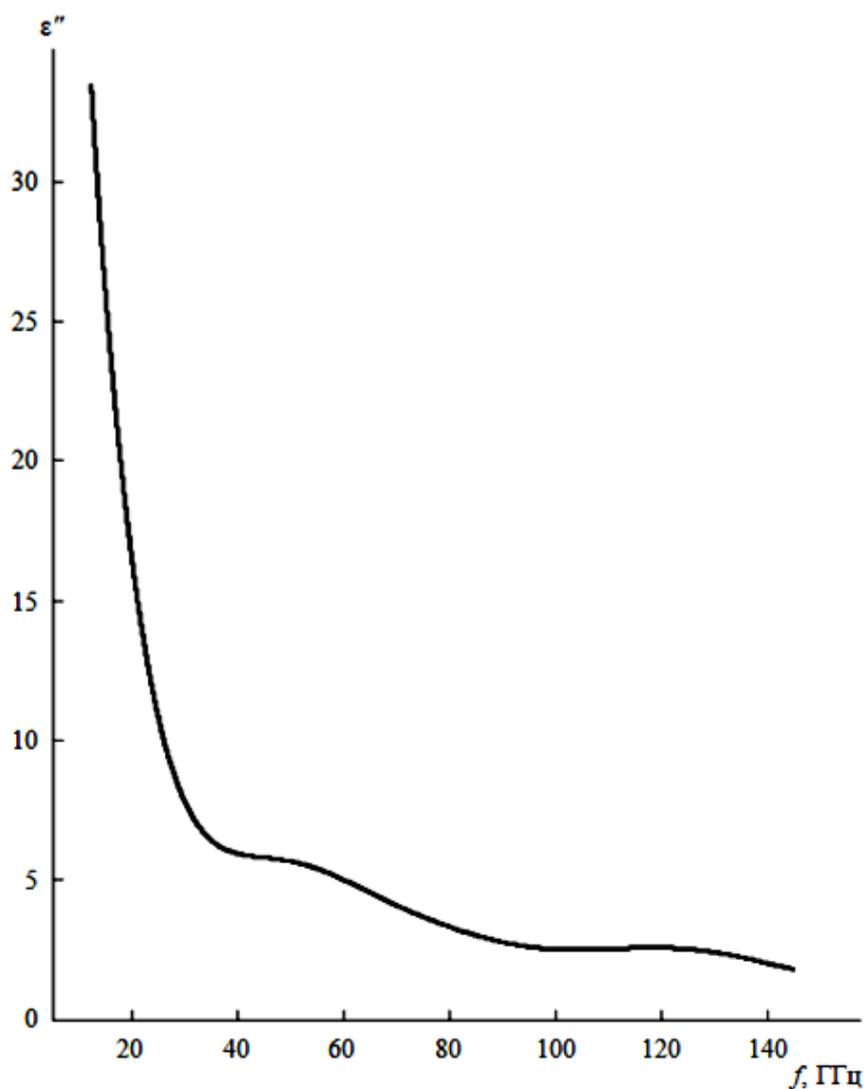


Рис. Усреднённая частотная дисперсия мнимой части диэлектрической проницаемости пиритовых пород (расчёт по данным [26])

Если же углеродистое вещество является вмещающим, то для извлечения из такого сырья его благороднометалльных компонентов необходим вспомогательный химический агент. Выбор этого агента ограничен следующими требованиями:

- 1) способность окислять углерод и взаимодействовать с его соединениями при умеренных температурах без катализатора;
- 2) неспособность вступать во взаимодействия, ведущие к образованию летучих соединений благородных металлов;
- 3) дешевизна и доступность крупнотоннажных объёмов;
- 4) низкая коррозионная активность;
- 5) экологическая безопасность.

Данная совокупность ограничений делает безальтернативным выбор в пользу серы, которая не только удовлетворяет всем названным требованиям, но и обладает дополнительными преимуществами.

Сера – «удобный» объект для СВЧ обработки. Проведённые нами исследования показали, что в жидкой технической сере диэлектрические потери монотонно зависят как от температуры, так и от частоты, и могут быть описаны выражением

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{10^{B(y)}}{f},$$

где $B(y) = 10 - 0,019(y + 2,831)^{4,215}$; $y = \frac{1000}{T}$.

Особо ценным с практической точки зрения является то, что при взаимодействии серы с углеродом образуется сероуглерод CS_2 . Во-первых, сероуглерод летуч, и его образование в реакционной системе уменьшит количество балластной твёрдой фазы. Во-вторых, сероуглерод отличается высокой реакционной способностью по отношению к нуклеофилам (в том числе углеродным) [27], благодаря чему он послужит вторичным окислителем углеродистого вещества.

Заключение

I. Если при осуществлении гетерогенной реакции необходим однородный разогрев реагентов, то характерный размер занимаемых ими гомофазных областей должен удовлетворять требованию (2).

Обработку гетерогенных смесей, содержащих кислотоупорные компоненты, предпочтительно проводить в режиме, отвечающем соотношению (3). Продуктивность такой обработки значительно повышается при вовлечении в реакционный процесс сильных диэлектриков, в особенности, жидких.

II. Предложена двухступенчатая схема СВЧ обработки сырья для извлечения осмия, основанная на микроволновой активации реакций (4) – (6). Для улавливания летучего оксида OsO_4 осмийсодержащие возгоны следует

пропускать через термостатированный при температуре $\sim 295 \div 298$ К раствор олефина в инертном органическом растворителе (эфир, ацетон, хлороформ, бензол, гексан, диоксан).

III. Для извлечения тонкого (ультрадисперсного) золота в охлаждённое ниже 282 К золотосодержащее минеральное сырьё необходимо добавить гидратную смесь и подвергнуть полученную гидратно-минеральную смесь СВЧ обработке, выполнив следующие три условия.

1. В гидратной смеси, состоящей из гидрата хлора и гидрата гипохлорита кальция, на 100 г связанной воды гидрата хлора приходится не менее 36 г безводного гипохлорита кальция.

2. Начальная температура гидратно-минеральной смеси $282 \text{ К} \leq T < 282.6 \text{ К}$, а текущая температура реакционной смеси поддерживается ниже 310 К.

3. СВЧ обработка производится при поддержании в реакторе повышенного давления $p(T) \geq p^\circ + \hat{p}_{\text{CO}_2}$. Зависящее от температуры добавочное давление \hat{p}_{CO_2} создаётся нагнетанием углекислого газа и определяется равенством (7).

СВЧ обработка инициирует в гидратно-минеральной смеси реакции (8) – (10), причём реакции (9) и (10) составляют альтернативные фазы цикла хлорирования золота. Поддержание давления (7) стабилизирует кислотность реакционной смеси и тем самым обеспечивает автоколебательный характер результирующего процесса растворения золота с образованием тетрахлоаурат(III)-анионов $[\text{AuCl}_4]^-$.

Список литературы

1. Рудаков О. Б. Растворитель как средство управления процессом в жидкостной хроматографии. – Воронеж : Воронежский государственный университет, 2003. – 299 с.

2. Рудаков О.Б., Хорохордина Е.А., Рудакова Л.В., Грошев Е.Н. Ацетонитрил – уникальный растворитель для жидкостной хроматографии и экстракции // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2015. № 3. С. 41-46.

3. Рудаков О.Б., Селеменев В.Ф., Рудакова Л.В. Низкотемпературное разделение и концентрирование в условиях образования гетерогенных систем (обзор) // Сорбционные и хроматографические процессы. 2019. Т. 19. № 4. С. 418-433.

4. Подолина Е.А., Ханина М.А., Рудаков О.Б., Небольсин А.Е. Ультразвуковая экстракция и УФ-спектрофотометрическое определение суммы флавоноидов и дубильных веществ в надземной части василька синего // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2018. № 2. С. 28-35.

5. Gautam U., Asgar M.E., Singh K. A review on materials processing using microwave radiation // Materials Today: Proceedings. 2023. V. 78, № 3. P. 426-431.

6. Синицын Н.М., Кунаев А.М., Пономарёва Е.И. Металлургия осмия. Под ред. К.А. Большакова. Алма-Ата: Наука, 1981. 187 с.

7. Современное состояние и перспективы извлечения осмия при комплексном использовании различных видов сырья / Т.Н. Грейвер [и др.] // Новые процессы в металлургии никеля, меди и кобальта: Труды АО «Институт Гипроникель». Прил. к журн. «Цветные металлы». М.: ИД «Руда и металлы», 2000. С. 11–18.

8. Waters W. A. Mechanisms of oxidation of organic compounds. London: Methuen, 1964. 152 p.

9. Вохидов Б.Р. Технология платиноидов. Ташкент: Navoiy, 2022. 420 с.

10. Касиков А.Г., Арешина Н.С. Утилизация и комплексная переработка продуктов и отходов газоочистки медно-никелевого производства. Апатиты : ФИЦ КНЦ РАН, 2019. 196 с.

11. Синицын Н.М., Боднарь Н.М., Новицкий Г.Г. О химическом состоянии осмия в сернокислых растворах // Журнал неорганической химии. 1992. Т. 37, № 10. С. 2199–2204.
12. Collinson S. R., Schröder M. Osmium: Inorganic & Coordination Chemistry // Encyclopedia of Inorganic Chemistry. 2006. P. 1–24.
13. Останина О. И. Физико-химические основы процессов извлечения осмия из сульфитно-сульфатных и сульфитно-сульфатно-хлоридных растворов: дис. ... канд. хим. наук: 05.17.02. М.: МИТХТ, 2005. 152 с.
14. Рыбакова О.И., Шевченко Ю.С. Извлечение тонкого золота из россыпей и отвальных продуктов. Чита: ЧитГТУ, 2003. 188 с.
15. Секисов А.Г., Зыков Н.В., Королёв В.С. Дисперсное золото: геологический и технологический аспекты. М.: Горная книга, 2012. 224 с.
16. Каковский И. А., Набойченко С. С. Термодинамика и кинетика гидрометаллургических процессов. Алма-Ата: Наука, 1986. 271 с.
17. Yannopoulos J.C. The extractive metallurgy of gold. New York: Van Nostrand Reinhold, 1991. 281 p.
18. Фурман А. А. Хлорсодержащие окислительно-отбеливающие и дезинфицирующие вещества. М.: Химия, 1976. 88 с.
19. Зырянов М.Н., Леонов С.Б. Хлоридная металлургия золота. М.: СП Интермет инжиниринг, 1997. 288 с.
20. Connick, R. E., Chia Y. The hydrolysis of chlorine and its variation with temperature // Journal of the American Chemical Society. 1959. Vol. 81, № 6. P. 1280–1284.
21. Пещевицкий Б.И., Белеванцев В.И., Земсков С.В. Новые данные по химии соединений золота в растворах // Известия СО АН СССР. Серия хим. наук. 1976. Т. 4, № 2. С. 24–45.
22. Флис И. Е. О влиянии рН среды и температуры на соотношение активных окислителей в растворах гипохлоритов // Журнал прикладной химии. 1958. Т. 31, № 8. С. 1194–1201.

23. Прохоров К. В., Бурдонов А. Е. Хлорид-гипохлоритное выщелачивание золота из окисленных руд // Горный журнал. 2018. №10. С. 62–66.
24. Андреев Б.С. Пирит золоторудных месторождений. М.: Наука, 1992. 143 с.
25. Меретуков М.А. Золото и природное углеродистое вещество. М.: Руда и металлы, 2007. – 112 с.
26. Лабораторные исследования радиофизических и диэлектрических свойств минералов и горных пород в микроволновом диапазоне (Пр-2162) / В. В. Тихонов [и др.]. М.: Институт космических исследований РАН, 2011. 40 с.
27. Huxtable R.J. The Chemistry of Sulfur. *In: Biochemistry of Sulfur. (Biochemistry of the Elements, vol 6.)*. New York: Springer Science + Business Media, 1986. P. 1–9.

References

1. Rudakov O. B. Rastvoritel' kak sredstvo upravlenija processom v zhidkostnoj hromatografii. Voronezh : Voronezhskij gosudarstvennyj universitet, 2003. 299 p.
2. Rudakov O.B., Khorohordina E.A., Rudakova L.V., Groshev E.N. Acetonitrile is a unique solvent for liquid chromatography and extraction.
3. Rudakov O.B., Selemenev V.F., Rudakova L.V. [Low-temperature separation and concentration in the conditions of the formation of heterogeneous systems (A review)]. *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsessy*, 2019, v. 19, no. 4, p. 418-433. (in Russian)
4. Podolina E.A., Khanina M.A., Rudakov O.B., Nebolsin A.E. [Ultrasonic extraction and UV spectrophotometric determination of the amount of flavonoids and tanning agents in the above-ground part of Bluebottle]. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Serija: Himija. Biologija. Farmacija*, 2018, no. 2, p. 28-35. (in Russian)

5. Gautam U., Asgar M.E., Singh K. A review on materials processing using microwave radiation // *Materials Today: Proceedings*. 2023. V. 78, № 3. P. 426-431.
6. Sinitsyn N.M., Kunayev A.M., Ponomarjova E.I. *Metallurgija osmija*. Pod red. K.A. Bol'shakova. Alma-Ata: Nauka, 1981. 187 p. (in Russian)
7. Sovremennoe sostojanie i perspektivy izvlechenija osmija pri kompleksnom ispol'zovanii razlichnyh vidov syr'ja / T.N. Grejver [et al.] // *Novye processy v metallurgii nikelja, medi i kobal'ta: Trudy AO «Institut Gipronikel»*. Pril. k zhurn. «Cvetnye metally». M.: ID «Ruda i metally», 2000. p. 11–18. (in Russian)
8. Waters W. A. *Mechanisms of oxidation of organic compounds*. London: Methuen, 1964. 152 p.
9. Vohidov B.R. *Tehnologija platinoidov*. Tashkent: Navoiy, 2022. 420 p. (in Russian)
10. Kasikov A.G., Areshina N.S. *Utilizacija i kompleksnaja pererabotka produktov i othodov gazoочistki medno-nikelevogo proizvodstva*. Apatity: KSC RAS, 2019. 196 p. (in Russian)
11. Sinicyn N.M., Bodnar' N.M., Novickij G.G. O himicheskom sostojanii osmija v sernokislyh rastvorah // *Zhurnal neorganicheskoy himii*. 1992. V. 37, № 10. C. 2199–2204. (in Russian)
12. Collinson S. R., Schröder M. Osmium: Inorganic & Coordination Chemistry // *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. 2006. P. 1–24.
13. Ostanina O. I. *Fiziko-himicheskie osnovy processov izvlechenija osmija iz sul'fitno-sul'fatnyh i sul'fitno-sul'fatno-hloridnyh rastvorov: dis. ... kand. him. nauk: 05.17.02*. M.: MITXT, 2005. 152 p. (in Russian)
14. Rybakova O.I., Shevchenko Ju.S. *Izvlechenie tonkogo zolota iz rossypej i otval'nyh produktov*. Chita: ChitSTU, 2003. 188 p. (in Russian)
15. Sekisov A.G., Zykov N.V., Koroljov V.S. *Dispersnoe zoloto: geologicheskij i tehnologicheskij aspekty*. M.: Gornaja kniga, 2012. 224 p. (in Russian)
16. Kakovskij I. A., Naboichenko S. S. *Termodinamika i kinetika gidrometallurgicheskikh processov*. Alma-Ata : Nauka, 1986. 271 p. (in Russian)

17. Yannopoulos J.C. The extractive metallurgy of gold. New York: Van Nostrand Reinhold, 1991. 281 p.
 18. Furman A. A. Hlorsoderzhashhie okislitel'no-otbelivajushhie i dezinficirujushhie veshhestva. M.: Himija, 1976. 88 p. (in Russian)
 19. Zyrjanov M.N., Leonov S.B. Hloridnaja metallurgija zolota. M.: SP Internet engineering, 1997. 288 p. (in Russian)
 20. Connick, R. E., Chia Y. The hydrolysis of chlorine and its variation with temperature // Journal of the American Chemical Society. 1959. Vol. 81, № 6. P. 1280–1284.
 21. Peshhevickij B.I., Belevancev V.I., Zemskov C.B. Novye dannye po himii soedinenij zolota v rastvorah // Izvestija SO AN SSSR. Serija him. nauk. 1976. V. 4, № 2. C. 24–45. (in Russian)
 22. Flis I. E. O vlijanii pH sredy i temperatury na sootnoshenie aktivnyh oksilitelej v rastvorah gipohloritov // Zhurnal prikladnoj himii. 1958. V. 31, № 8. C. 1194–1201. (in Russian)
 23. Prohorov K. V., Burdonov A. E. Hlorid-gipohloritnoe vyshhelachivanie zolota iz oksilennyh rud // Gornyj zhurnal. 2018. № 10. p. 62–66. (in Russian)
 24. Andreev B.S. Pirit zolotorudnyh mestorozhdenij. M.: Nauka, 1992. 143 p. (in Russian)
 25. Meretukov M.A. Zoloto i prirodnoe uglerodistoe veshhestvo. M.: Ruda i metally, 2007. 112 p. (in Russian)
 26. Laboratornye issledovanija radiofizicheskikh i dijelektricheskikh svojstv mineralov i gornyh porod v mikrovolnovom diapazone (Pr-2162) / V. V. Tihonov [et al.]. M.: Institut kosmicheskikh issledovanij RAS, 2011. 40 p. (in Russian)
 27. Huxtable R.J. The Chemistry of Sulfur. *In*: Biochemistry of Sulfur. (Biochemistry of the Elements, vol 6.). New York: Springer Science + Business Media, 1986. P. 1–9.
-

Шабловский Ярослав Олегович – канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры физики и электротехники Гомельского государственного технического университета им. П.О. Сухого