

УДК 546.59

DOI: 10.26456/vtchem2024.4.14

МИКРОВОЛНОВАЯ АКТИВАЦИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ ПРИ ИЗВЛЕЧЕНИИ ОСМИЯ И ЗОЛОТА

Я.О. Шабловский

*Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого,
Белоруссия, г. Гомель*

Для извлечения осмия предложена двухступенчатая схема СВЧ обработки сырья, позволяющая обеспечить его окисление атомарным кислородом и образование летучего оксида осмия(VIII), улавливаемого пропусканием осмийсодержащих возгонов через термостатированный при температуре $\sim 295 \div 298$ К раствор олефина в инертном органическом растворителе. Для извлечения тонкого (ультрадисперсного) золота предложен метод гидратного хлорирования, активируемого СВЧ полем. При его осуществлении решающее значение имеет контролируемое нагнетание углекислого газа, стабилизирующее кислотность реакционной смеси и тем самым обеспечивающее автоколебательный характер растворения золота с образованием анионов $[\text{AuCl}_4]^-$.

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

Одним из важнейших направлений прикладных физико-химических исследований является оптимизация окислительных процессов при извлечении ценных компонентов из кислотоупорного сырья. Кислотоупорными могут быть не только извлекаемые компоненты (золото, платиноиды) или формы их нахождения (теллуриды золота, интерметаллиды платиноидов), но и вмещающие или сопутствующие компоненты сырья (золотоносные пиритовые руды, платиносодержащие угли). В таких случаях ключом к решению технологической задачи способно стать удачное сочетание окислителей и/или растворителей в реакционной системе.

Применительно к благородным металлам, склонным к комплексообразованию, поиск такого сочетания нацелен на обеспечение образования растворимым металлом устойчивых комплексов [1]. Главными формальными требованиями при выборе реагентов являются низкая стоимость в сочетании с полнотой и высокой скоростью растворения [2]. Хорошо известно, что полноту и скорость растворения можно существенно повысить посредством микроволновой (сверхвысокочастотной) электромагнитной активации. Такая активация довольно широко применяется в лабораторной практике, но только как

альтернатива термической активации. Последнее отчасти правомерно, поскольку микроволновая активация вещества сопровождается его разогревом. Между тем, этот разогрев селективен, что ставит его в особое промежуточное положение между термическими и нетермическими методами химической активации. Цель нашей работы – исследование возможностей микроволновой активации окислительного растворения при извлечении осмия и золота.

Теоретический анализ

Для предварительной оценки химического процесса, активируемого микроволновым полем в n -компонентной реакционной системе, можно использовать параметр микроволновой активации

$$\mathfrak{Z} = \sum_{l=1}^n \nu_l V_l \varepsilon'_l \operatorname{tg} \delta_l.$$

Здесь ν – число молей, V – молярный объём, ε' – вещественная часть диэлектрической проницаемости, δ – угол диэлектрических потерь. Данная сумма является алгебраической: слагаемые, относящиеся к реагентам, должны учитываться с положительным знаком, а слагаемые, относящиеся к продуктам реакции, должны учитываться с отрицательным знаком.

Параметр \mathfrak{Z} соответствует фиксированной частоте и определяет соотношение между мощностями, поглощаемыми в микроволновом поле реагентами и продуктами реакции. Основной вклад в это соотношение вносят сильные диэлектрики – вещества с большой диэлектрической проницаемостью и/или большими диэлектрическими потерями. Сильными диэлектриками являются, в частности, пероксид водорода, циановодород, аммиак, а также водные системы, в том числе гидраты.

Если $\mathfrak{Z} < 0$, то микроволновая активация нецелесообразна, т.к. индуцируемый ею химический процесс окажется реверсивным или бифуркативным. Нас интересует случай $\mathfrak{Z} > 0$, охватывающий не только микроволновую активацию реакций, но и физические трансформации вещества в микроволновом поле – сушка, регенерация сорбентов и т.п. Микроволновое воздействие на вещество чаще всего используется именно в таких "вспомогательных" процессах. Между тем, круг химических задач, потенциально решаемых посредством микроволновой активации, значительно шире. При этом с точки зрения потребностей химической технологии перспективным представляется приведение рабочей частоты f активирующего микроволнового поля в соответствие с гранулометрическим составом твёрдых реагентов. Выявим возможности, которые создаст такая подстройка частоты.

Применив математический аппарат высокочастотной электродинамики [3], получим: 1 моль вещества в микроволновом поле с частотой f и интенсивностью I поглощает электромагнитную энергию

$$W = 2\pi VI f \varepsilon' \operatorname{tg} \delta. \quad (1)$$

Химические превращения в микроволновом реакторе протекают в полидисперсной гетерогенной системе, в связи с чем принято считать, что при микроволновой активации реакции необходим однородный разогрев реагентов. Между тем, воспользовавшись равенством (1), можно убедиться: основная часть (свыше 93 %) энергии микроволнового поля поглощается в поверхностном слое вещества толщиной

$$\tilde{d} = \frac{c}{2\pi f \sqrt{\varepsilon' \operatorname{tg} \delta}}, \quad (2)$$

где c – скорость волны в веществе. Из (2) вытекает следующее.

Во-первых, при необходимости однородного разогрева реагентов характерный размер r занимаемых ими гомофазных областей должен удовлетворять требованию

$$r \leq \tilde{d}. \quad (3)$$

Во-вторых, наличие в реакционной смеси сильных диэлектриков создаёт угрозу перегрева наружных слоёв обрабатываемого вещества даже при не слишком высоких частотах.

Последнее принято считать неприемлемым. Между тем, именно такой "аварийный" режим, критеризуемый альтернативным по отношению к (3) неравенством

$$r > \tilde{d}, \quad (4)$$

предпочтителен для обработки сырья, содержащего кислотоупорные компоненты. Ниже определены условия этой обработки применительно к промышленному 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 OsO_4 [4]. 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 [5]: пыли газовых фильтров, анодные шламы, послеэкстракционные межфазные суспензии, побочные осадки маточных растворов и т.д.

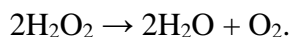
Предлагается следующая двухступенчатая схема СВЧ обработки осмийсодержащего сырья для извлечения осмия.

Вначале сырьё подвергают первичной СВЧ обработке для отгонки оксида OsO_4 . После этого вторичной СВЧ обработке подвергают смесь твёрдого остатка первичной обработки с 30%-ным водным раствором

пероксида водорода при соотношении объёмов твёрдой и жидкой фаз $T : Ж > 1$. В пульпе произойдёт интенсивное окисление её твёрдой фазы с возгонкой образующегося оксида осмия(VIII).

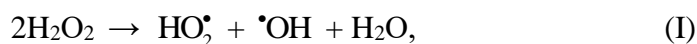
Принципиально важно соблюдение соотношения $T : Ж > 1$. Тогда раствор пероксида водорода в пульпе будет находиться в квазидвумерных микрообластях, ограниченных твёрдой фазой пульпы, и для него будет выполнено требование (4). Это обеспечит селективный нагрев раствора микроволновым полем и разложение H_2O_2 на поверхности твёрдой фазы пульпы. Разложению H_2O_2 благоприятствует нагрев, а наиболее бурно пероксид водорода разлагается в присутствии платиновых металлов или их соединений [6]. В нашем случае катализатором разложения H_2O_2 послужит продукт окисления твёрдой фазы пульпы – оксид OsO_4 .

Пероксид водорода способен окислить вещества с электродным потенциалом $\leq 1,776$ В [6, с. 11], но проявляет эту способность только при своём разложении, которое обычно описывают схемой

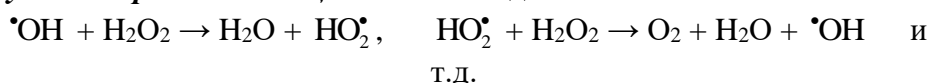


При кажущейся простоте данной схемы химизм разложения H_2O_2 весьма нетривиален. Проанализируем его.

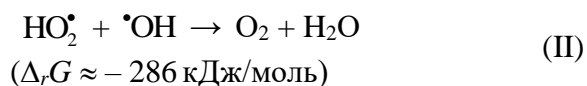
Устоялось мнение, что разложение H_2O_2 в водном растворе протекает двухступенчато ("схема Габера" [6, с. 14]): **продукты первичного распада**

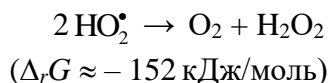


вступают в радикально-цепное взаимодействие



Между тем, если бы подобная схема была верна, то в водном растворе всегда происходило бы полное разложение H_2O_2 , инициируемое свободными радикалами $\bullet OH$ (например, от автопротолиза воды). Вопреки этому экспериментально доказано [7]: скорость разложения H_2O_2 не зависит от его начальной концентрации в растворе, и даже при нагревании до $90^\circ C$ в водных растворах разлагается менее 25 % содержащегося H_2O_2 . Эти факты не противоречат бурному каталитическому разложению H_2O_2 . Во-первых, у распада (I) небольшой порог активации (по нашей численной оценке $\Delta_r G \sim 40$ кДж/моль), а во-вторых, в смеси продуктов этого распада могут протекать конкурирующие антибатные процессы. Наши расчёты показали: термодинамически разрешены и притом энергетически сопоставимы радикальные реакции





и рекомбинация



Тормозящая первичный распад (I) рекомбинация (III) обеспечит "спокойное" разложение H_2O_2 в условиях автокатализа продуктом окислительного процесса, по отношению к которому вторичные реакции (II) окажутся симбатными: они обе продуцируют в пульпе свободный кислород, что обеспечит интенсивное окисление твёрдой фазы пульпы.

При осуществлении предложенной технологической схемы особое значение имеет улавливание летучего целевого продукта – 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). Предлагаемый способ улавливания OsO_4 основан на его способности присоединяться по двойной связи к олефинам в инертных растворителях. Известно [8, с. 148–149], что такое присоединение даёт эфиры осмиевой кислоты, разлагающиеся 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 позволит минимизировать потери осмия на переделах, а в конечном итоге – нарастить производство осмия, если обеспечить такое улавливание на первой ступени утилизации дымовых газов при обжиговой обработке сырья, богатого осмием. Данное замечание заслуживает особого внимания ввиду того, что 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 ~ 403 К, 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 К реакция $\text{OsO}_4 + 2\text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{OsO}_2 + 2\text{SO}_3$ 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 SO₂ 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 SO₂ SO₃²⁻ в качестве лигандов. Во-вторых, присутствие сильного окислителя (а именно, окислительно-восстановительный потенциал выше 0,79 ÷ 0,85 В) затруднит восстановление осмия(VIII).

Известно [11], что в растворах серной кислоты при окислительно-восстановительном потенциале 0,96 ÷ 1,12 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). Об их свойствах на современном этапе известно очень мало, тем не менее, можно констатировать, что выделение осмия из промышленных серноокислых растворов малопродуктивно.

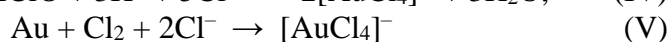
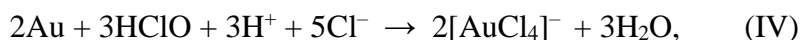
Микроволновая активация извлечения золота

Покажем, как продуктивно извлечь тонкое (ультрадисперсное) золото, активируя СВЧ воздействием в режиме (4) окислитель в золотосодержащей реакционной смеси.

Различают два вида тонкого золота [13]. Тонкочешуйчатое золото, часто называемое плавучим золотом, удерживается на плаву силой поверхностного натяжения и теряется при промывании *шлихового золота*. Тонковкрапленное золото в минералах инкапсулировано в виде включений размером ~ 3 ÷ 5 мкм и недоступно даже после размола вмещающего сырья.

Неэффективность физических методов обогащения такого золотосодержащего сырья побуждает изыскать возможность перевода тонкого золота в окисленную форму для последующего химического выделения.

Окисление золота наиболее продуктивно, если окислителем служит атомарный хлор: реакции хлорного растворения золота [14, с. 123]



протекают в 43 раза быстрее его растворения 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 предпочтительнее гипохлоритный метод – генерирование атомарного хлора при разложении гипохлорита в водном растворе [15, с. 33–40].

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, однако раствор NaClO также неустойчив [16, с. 48–56]. Оптимальным окислителем признан гипохлорит кальция Ca(ClO)_2 [17, с. 134–136], но известные способы его применения слишком требовательны к химической чистоте гипохлорита, тогда как в промышленных объёмах гипохлорит кальция доступен только *в форме* хлорной извести. С учётом этого технического ограничения ниже предлагается 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, соблюдая следующие три требования.

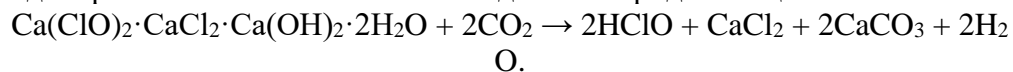
1. В гидратной смеси, состоящей из гидрата хлора и гидрата гипохлорита кальция, на 100 г связанной воды гидрата хлора приходится не менее 36 г безводного гипохлорита кальция.
2. Начальная температура гидратно-минеральной смеси ниже 282 К, а текущая температура реакционной смеси поддерживается ниже 310 К.
3. СВЧ обработка производится при поддержании *в реакторе повышенного давления* $p = p^\circ + \hat{p}_{\text{CO}_2}$. *Добавочное давление \hat{p}_{CO_2} создаётся нагнетанием углекислого газа и определяется неравенством*

$$\hat{p}_{\text{CO}_2} \geq \frac{a(a^2 - K_w)}{\Gamma K_1(a + 2K_2)}. \quad (5)$$

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

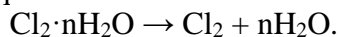
второй ступени. При этом равенство в выражении (5) соответствует химически чистому безводному гипохлориту кальция.

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** "нейтрализует" примесь гидроксида кальция и одновременно обеспечит высвобождение хлорида кальция:



В свою очередь, хлорид кальция создаст в реакционной системе избыток хлорид-ионов, который, как известно [17], необходим для образования анионных комплексов $[\text{AuCl}_4]^-$.

СВЧ воздействию отводится активирующая роль. Начальная температура гидратно-минеральной смеси (требование 2) 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, и выделяющийся хлор гидролизуется высвобождаемой гидратной водой, образуя хлорноватистую кислоту HClO :

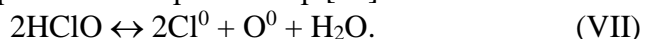


Прямая реакция (VI) эндотермична, и СВЧ разогрев будет благоприятствовать её протеканию. Выполненная нами обработка экспериментальных данных [18] показала: температурную зависимость константы равновесия (VI) можно выразить эмпирическим равенством

$$K_c = \frac{10^{-4}}{9,372 - 1,599 \ln T}.$$

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

Окислительные свойства хлорноватистой кислоты определяются её способностью продуцировать атомарный хлор [20]:



Процессу (VII) сопутствует распад



который при $T > 310 \text{ K}$ становится преобладающим [21]. **В нашем случае это нежелательно, что и обуславливает требование 2. При более низких температурах распад** (VIII) будет подавлен

углекислотным понижением pH при нагнетании давления (5) [требование 3], что обеспечит **преобладание распада (VI)**, необходимое для продуктивного окисления золота хлорноватистой кислотой [реакция (IV)].

Тетрахлороаурат(III)-анион $[\text{AuCl}_4]^-$ устойчив при $\text{pH} < 3,5$ [19]; то же требуется для образования атомарного хлора при гидролизе гипохлорита [20, 21]. **Поддержание давления (5)** стабилизирует кислотность реакционной системы и тем самым создаст в ней обратную связь, обеспечивающую цикличность гидролиза-регидролиза хлора (VI).

Хорошо известно [22], что автокаталитическая петля и две системы окислителей – первичные предпосылки возникновения химических автоколебаний. В анализируемой здесь реакционной системе хлорноватистая кислота образуется в начале процесса при гидролизе гипохлорита кальция и в начале каждого цикла гидролиза-регидролиза хлора. Константа равновесия гидролиза хлора невелика (см. выше), и при пороговом превышении концентрации HClO равновесие (VI) сместится влево. Инвертирование процесса (VI) увеличит интенсивность окисления золота свободным хлором [реакция (V)]. При постоянном значении **pH**, стабилизированном посредством контролируемого **давления** \hat{p}_{CO_2} , реакция (V) будет преобладающей до израсходования хлорид-ионов. Достижение подпороговой концентрации хлорид-ионов вызовет обратное инвертирование процесса (VI) – возобновление гидролиза хлора с образованием хлорид-ионов и хлорноватистой кислоты. В результате возобновится преобладание реакции (IV), т.е. начнётся новый цикл хлорирования золота.

Каждой из двух фаз вышеописанного цикла хлорирования золота сопряжён "свой" реакционный процесс – реакции (IV) и (V) соответственно. Эти полуциклы характеризуются близкими по величине приращениями молярной энергии Гиббса: $\Delta_r G = -286 \text{ кДж/моль}$ для реакции (IV), $\Delta_r G = -188 \text{ кДж/моль}$ для реакции (V). Ещё более важно то, что оба полуцикла ведут к образованию комплексных ионов $[\text{AuCl}_4]^-$, т.е. протекают необратимо (правило Бертолле-Михайленко). В нашей предшествующей работе [23] было показано: при необратимости обоих полуциклов двухстадийный реакционный процесс может протекать в режиме концентрационных колебаний даже при отсутствии автокатализа промежуточным продуктом.

Таким образом, СВЧ обработка золотосодержащей гидратно-минеральной смеси инициирует в ней реакции (IV) и (V), составляющие альтернативные полуциклы хлорирования золота. **Поддержание давления (5)** стабилизирует кислотность смеси и тем самым обеспечит автоколебания растворения золота с образованием тетрахлороаурат(III)-анионов $[\text{AuCl}_4]^-$.

Заключение

Для извлечения осмия предложена основанная на микроволновой активации реакций (I) – (III) двухступенчатая схема СВЧ обработки сырья, позволяющая обеспечить его окисление атомарным кислородом и образование летучего оксида OsO₄. Его улавливание следует осуществлять, пропуская осмийсодержащие возгоны через термостатированный при температуре ~ 295 ÷ 298 К раствор олефина в инертном органическом растворителе (эфир, ацетон, хлороформ, бензол, гексан, диоксан).

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, выполняя следующие три требования.

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 ниже 282 К, а текущая температура реакционной смеси поддерживается ниже 310 К.
3. СВЧ обработка производится при поддержании **в реакторе повышенного давления, создаваемого нагнетанием углекислого газа и определяемого неравенством (5).**

СВЧ обработка инициирует в гидратно-минеральной смеси реакции (IV) и (V), составляющие альтернативные фазы цикла хлорирования золота. Поддержание давления (5) стабилизирует кислотность реакционной смеси и тем самым обеспечит автоколебания растворения золота с образованием тетрахлоораурат(III)-анионов [AuCl₄]⁻.

Предложенное гидратное хлорирование целесообразно не только для переработки упорных теллуридных руд и сырья с фракцией плавучего золота, но и для вскрытия золотоносных сульфидов (пирротин, пирит, арсенопирит, халькопирит). Активный хлор в воде легко окисляет сульфидную серу до сульфатной [24], за счёт чего гидратное хлорирование избавит от необходимости сверхтонкого измельчения упорных сульфидных руд перед их выщелачиванием.

Список литературы

1. Старовойтов А.В., Чурсанов Ю.В., Луцик В.И. Кинетика растворения золота в смешанных тиосульфат–тиоцианатных растворах // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2018. № 4. С. 94–101.
2. Чурсанов Ю.В., Луцик В.И., Старовойтов А.В., Поташников Ю.М. Кинетика окислительного растворения золота в смеси тиоцианата и

- тиомочевины // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2015. № 2. С. 52–60.
3. Каценеленбаум Б.З. Высокочастотная электродинамика. Основы математического аппарата. – М.: Наука, 1966. – 240 с.
 4. Синицын Н.М., Кунаев А.М., Пономарёва Е.И. Металлургия осмия. Под ред. К.А. Большакова. – Алма-Ата: Наука, 1981. 187 с.
 5. Грейвер Т. Н., Попков Е. В., Андреев Ю. В., Петров Г. В., Мироевский Г. П. Современное состояние и перспективы извлечения осмия при комплексном использовании различных видов сырья // 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.
 6. Мухортова Л.И. Химия и технология пероксида водорода / Л.И. Мухортова, Ю.Т. Ефимов, И.В. Глушков, Т.Г. Константинова. – Чебоксары: Изд-во Чувашского ун-та, 2020. – 104 с.
 7. Морозов А. Р., Родионов А. И., Каменчук И. Н. Кинетика разложения пероксида водорода в воде // Успехи в химии и химической технологии. 2014. – Т. 28, № 5. – С. 46–49.
 8. Уотерс У. Механизм окисления органических соединений. М.: Мир, 1966. 176 с.
 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., Боднар 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. Секисов А.Г., Зыков Н.В., Королёв В.С. Дисперсное золото: геологический и технологический аспекты. М.: Горная книга, 2012. 224 с.
 14. Каковский И. А., Набойченко С. С. Термодинамика и кинетика гидрометаллургических процессов. Алма-Ата : Наука, 1986. 271 с.
 15. Минеев Г.Г., Панченко А.Ф. Растворители золота и серебра в гидрометаллургии. М.: Металлургия, 1994. 241 с.
 16. Фурман А. А. Хлорсодержащие окислительно-отбеливающие и дезинфицирующие вещества. М.: Химия, 1976. 88 с.
 17. Зырянов М.Н., Леонов С.Б. Хлоридная металлургия золота. М.: СП Интермет инжиниринг, 1997. 288 с.
 18. 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.
 19. Пещевский 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.

- 20.Троицкая Н. В. Термодинамическая характеристика равновесий в растворах хлора, гипохлоритов и двуокиси хлора: дис. ... канд. хим. наук : 02.00.21. Л.: ЛТИ, 1960. 155 с.
- 21.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.
- 22.Первухин О. К. Колебательные реакции. С.-Петербург: Изд-во СПбГУ, 2010. 455 с.
- 23.Шабловский Я. О. Условия волнового протекания гомофазных реакций // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2024. № 3. С. 39–49.
- 24.Поташников Ю.М., Луцик В.И., Луцик В.А. Поведение пирита в растворах гипохлорита натрия // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. 1987. № 3. С. 45–48.

Об авторах:

ШАБЛОВСКИЙ Ярослав Олегович – кандидат физико-математических наук, доцент, ведущий научный сотрудник научно-исследовательского сектора Гомельского государственного технического университета имени П.О. Сухого (246029, Гомель, пр-т. Октября, 48), e-mail: ya.shablowsky@yandex.ru

MICROWAVE ACTIVATION OF OXIDATIVE REACTIONS FOR EXTRACTING OSMIUM AND GOLD

Ya.O. Shablowsky

Gomel State Technical University, Gomel

To extract osmium we propose a two-step technique of UHF processing. The technique provides producing atomic oxygen to oxidize the raw material and to form osmium(VIII) oxide. To trap the osmium(VIII) oxide osmium-containing fumes should pass a solution of an olefin in an inert organic solvent at the temperature $\sim 295 \div 298$ K. To extract thin (ultra-disperse) gold we propose hydrate chlorination based on the pressurization of carbon dioxide. The latter stabilizes the acidity of the reaction mixture and thus provides solving gold in a self-oscillation regime to form anions $[\text{AuCl}_4]^-$.

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

Дата поступления в редакцию: 18.11.2024.
Дата принятия в печать: 28.11.2024.