



# CHEMICAL BULLETIN

of Kazakh National University

<http://bulletin.chemistry.kz/>



УДК.541.124

[http://dx.doi.org/10.15328/chemb\\_2014\\_260-73](http://dx.doi.org/10.15328/chemb_2014_260-73)

Х.К. Оспанов

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы  
E-mail: Habibulla.Ospanov@kaznu.kz

## Роль кислорода в гидрохимическом процессе растворения минералов (сульфидов и оксидов металлов)

В статье рассмотрены различные взгляды ученых о роли кислорода в условиях растворения минералов (сульфидов, оксидов металлов) в гидрохимическом процессе, также автором представлено собственное видение этого процесса. Показана возможность сравнения реакционной способности минералов на основе сравнения величин средней атомной энергии образования твердых веществ (минералов) по отношению к данному реагенту в присутствии кислорода. Показано и подтверждено экспериментально, что в зависимости от сродства данного металла или минерала к кислороду наблюдается определенная последовательность изменения скорости окисления сульфидов кислородом.

**Ключевые слова:** растворение минералов; гидрохимический процесс; реакционная способность минералов; средняя атомная энергия образования минералов.

Х.К. Оспанов

### Минералдарды (металл сульфидтері мен тотықтары) еріту гидрохимиялық үдерістеріндегі оттегінің рөлі

Келтірілген қысқаша шолуда минералдарды (сульфидтер, тотықтар, металдар) еріту гидрохимиялық үдерістеріндегі оттегінің әсері және сол туралы ғалымдардың және автордың көзқарастары қарастырылған. Оттегінің қатысуымен қатты заттардың (минералдардың) берілген реагент бойынша орташа түзілу атомдық энергиялары негізінде минералдардың реакциялық қабілеттерін салыстыру мүмкіндігі көрсетілген. Минералдың немесе металдың оттегіге ұқсастығына байланысты сульфидтердің оттегімен тотығу жылдамдығының белгілі бір өзгерісі табылған және тәжірибе ретінде расталған.

**Түйін сөздер:** минералдардың еруі; гидрохимиялық үдерістер; минералдардың реакциялық қабілеті; орташа түзілу атомдық энергиялары.

Kh.K. Ospanov

### Role of oxygen in hydrochemical processes during dissolution of minerals (sulphides, oxides and metals)

The paper provides a brief review about oxygen influence on hydrochemical dissolution of mineral (metal sulfides and oxides) and outlooks of authors and scientists about these processes. The possibility of comparison of mineral reactivity based on average atomic energy of mineral formation with respect to the reagent in the presence of oxygen was shown. The certain sequence of the rate of sulfide oxidation with oxygen was found out and confirmed experimentally to be depending on affinity of this metal or mineral toward the oxygen.

**Key words:** mineral dissolution; hydrochemical process; mineral reactivity; average atomic energy of mineral formation.

др.) может иметь место одновременная реализация двух механизмов либо преобладание одного из них. Для окончательного решения необходимы исследования с различными классами соединений.

Ряд исследователей изучали растворение природных сульфидов в чистой воде и некоторых электролитах, содержащих кислород воздуха, с целью установления закономерностей в последовательности их окисления [11]. Но результаты этих работ по окислению сульфидов

кислородом воздуха в водной среде позволяют приблизительно расположить сульфиды в ряд по убыванию реакционной способности.

К числу первых работ по кинетике автоклавного окисления сульфидов относится исследование Мажима и Питерса [11]. Ими показано, что по степени увеличения скорости окисления при выщелачивании в аммиачно-сульфатных растворах ( $P_{O_2} = 750$  кПа (7,5 атм),  $pH \sim 10,9$ ) сульфиды можно расположить в следующий ряд:



Противоречивость данных обусловлена сложностью протекающих процессов окисления и, возможно, нестрогим соблюдением одинаковых условий при изучении влияния различных факторов на окисление сульфидов (температура, размера частиц и др.). Таким образом, вышеуказанный ряд реакционной способности не может точно характеризовать последовательность перехода минералов в раствор.

Различия в реакционной способности минералов и неорганических материалов по отношению к конкретному реагенту-растворителю можно проанализировать с учетом физико-химических свойств как самих минералов, так и реагентов-растворителей.

Так, для оценки различия реакционной способности минералов можно использовать предложенную автором среднюю атомную энергию образования  $\Delta_f \overline{G}^0$  [12].

Введение новой термодинамической величины – средней атомной энергии образования

( $\Delta_f \overline{G}^0$ ), выраженной в кДж/(моль-атом), – позволило обнаружить отчетливую закономерность: скорость растворения минералов в комплексобразующих растворах и окислителях возрастает с уменьшением их средней атомной энергии образования твердых веществ (минералов) в пределах однотипных реакций. Здесь, по нашему мнению, проявляется фундаментальная закономерность для физико-химических явлений, состоящая в том, что между кинетическими ( $W$ ,  $K$ ) и термодинамическими характеристиками должна существовать детерминированная связь [12, 15].

Показано и подтверждено, что можно осуществить количественный прогноз различия реакционной способности минералов на основе сопоставления нетрадиционной термодинамической функции средней атомной энергии их образования ( $\Delta_f \overline{G}^0$ ) без проведения эксперимента в пределах однотипных соединений или сходных веществ [12].

**Таблица 1** - Сравнительные значения средней атомной энергии образования сульфидов меди  $\Delta_f \overline{G}^0$  и удельных скоростей их окисления окислителями (крупность частиц – 150+200 меш, число опытов – 6,  $\alpha = 6$ , температура –  $25 \pm 0,2^\circ C$ , продолжительность опыта – 120-240 с)

Сульфиды	$-\Delta_f \overline{G}^0$ кДж моль*атом	Окислители				
		HCl+O <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> OH+ O <sub>2</sub>	FeCl <sub>3</sub>	NaNO <sub>2</sub>	Ca (OCl) <sub>2</sub>
		W моль/м <sup>2</sup> ·с	W моль/м <sup>2</sup> ·с	W моль/м <sup>2</sup> ·с	W моль/м <sup>2</sup> ·с	W моль/м <sup>2</sup> ·с
Cu <sub>2</sub> S	26,4	$1.2 \cdot 10^{-12}$	$5.5 \cdot 10^{-12}$	$8,5 \cdot 10^{-10}$	$1,42 \cdot 10^{-9}$	$25,3 \cdot 10^{-4}$
Cu <sub>3</sub> FeS <sub>4</sub>	32,2	$3.2 \cdot 10^{-14}$	$2.8 \cdot 10^{-13}$	$5,4 \cdot 10^{-11}$	$0,57 \cdot 10^{-10}$	$15,2 \cdot 10^{-4}$
Cu <sub>3</sub> FeS <sub>3</sub>	37,7	$2.6 \cdot 10^{-14}$	$2.1 \cdot 10^{-13}$	$5,0 \cdot 10^{-11}$	$0,42 \cdot 10^{-10}$	$13,5 \cdot 10^{-4}$
CuS	38,6	$0.4 \cdot 10^{-15}$	$4.0 \cdot 10^{-15}$	$4,7 \cdot 10^{-12}$	$0,19 \cdot 10^{-11}$	$10,1 \cdot 10^{-4}$
CuFeS <sub>2</sub>	44,7	$1.6 \cdot 10^{-16}$	$1.4 \cdot 10^{-15}$	$3,3 \cdot 10^{-13}$	$0,09 \cdot 10^{-12}$	$7,90 \cdot 10^{-4}$

Например, сравнительный анализ данных, приведенных в таблице 1, показывает, что с увеличением удельной скорости окисления сульфидов меди окислителями ряда  $\text{HCl} + \text{O}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{O}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  закономерно увеличивается реакционная способность (силы окислителей) эффективно действующих окислителей. Следовательно, интенсивность окисления сульфидов меди сильно возрастает при переходе от  $\text{HCl} + \text{O}_2$  к гипохлориту кальция.

Как видно из данных (таблица 1), удельная скорость окисления сульфидных минералов меди кислородом как в кислой, так и в щелочной средах почти в сто раз меньше, чем даже в растворе хлорида железа, а в растворах нитрита натрия и гипохлорита кальция – более, чем в 10 000 раз меньше. Это указывает на то, что окислительная способность молекулярного кислорода весьма слаба по сравнению с окислителями, указанными в таблице 1, так как для разрушения молекулы кислорода требуется значительное количество энергии 493,7 кДж/моль.

Очень интересно то, что составленное на основе сопоставления в вертикальном положении удельной скорости последовательность окисления халькозина, борнита (I), борнита (II), ковеллина, халькопирита, вышеуказанных окислителях согласуется с ходом изменения величины средней атомной энергии образования сульфидов меди. Таким образом, в системе окислитель  $\text{Ca}(\text{OCl})_2 > \text{NaNO}_2 > \text{FeCl}_3 > \text{HCl} + \text{O}_2 > \text{NH}_4\text{OH} + \text{O}_2$ , – сульфид меди – вода при сравнении удельных скоростей показано, что реакционная способность исследованных сульфидов уменьшается в ряду:  $\text{Cu}_2\text{S} > \text{Cu}_5\text{FeS}_4 > \text{Cu}_3\text{FeS}_3 > \text{CuS} > \text{CuFeS}_2$ . Таких примеров много. С другой стороны, высокое отрицательное значение предполагает уменьшение реакционной способности минералов и уменьшение скорости прохождения конкурирующих реакций, протекающих на границе раздела твердое тело – жидкость.

Из вышесказанного следует заключить, что средняя атомная энергия образования минералов всегда будет иметь ту же последовательность, что и скорость процесса, иначе говоря, последовательность изменения реакционной способности  $\Delta_f \bar{G}^0$  будет совпадать с последовательностью изменения скорости процесса. Тем более из эмпирического соотноше-

ния  $\ln \frac{w_2}{w_1} = a(\Delta_f \bar{G}_2^0 - \Delta_f \bar{G}_1^0)$  видно, что различия в скоростях растворения двух выбранных минералов определяются разностью их среднее атомных энергии образования  $\Delta_f \bar{G}^0$  [12].

Однако, присутствие растворенного кислорода не позволяет выбрать условия селективного последовательного растворения соединений меди, серебра (рения и др.) в рудах и продуктах обогащения при использовании таких реагентов, как KCN, ЭДТА ( $\text{NH}_4\text{OH}$  и т.д.), из-за одновременного растворения соединений этих элементов, в частности халькозина, борнита, аргентита, дисульфида рения, молибденита, хризоколлы, куприта и др.

В таких случаях для устранения влияния растворенного кислорода в условиях гидрохимического процесса наиболее эффективные избирательно действующие реагенты следует искать среди серосодержащих соединений (тиолов). Именно тиолы обладают не только комплексообразующей способностью, но и свойствами сильных восстановителей, что позволяет устранить влияние кислорода и других окислителей. С этой точки зрения тиолы можно считать ингибиторами-деактиваторами.

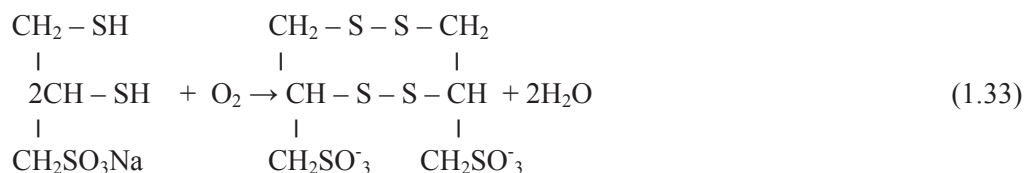
Так, при исследовании электрохимических и химических свойств одного из тиолов – унитиола, нами обнаружено, что взаимодействие растворенного кислорода с унитиолом происходит настолько эффективно, что полное удаление растворенного кислорода в кислых, нейтральных и щелочных средах достигается даже при использовании разбавленных растворов (0,05 М) унитиола.

Унитиол (2,3-димеркаптопропансульфонат натрия)  $\text{CH}_2(\text{SH}) - \text{CH}(\text{SH})\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ , синтезированный впервые Е.М. Петрунькиным [16], образует прочные комплексы с ионами цветных, редких, благородных металлов. Прочность комплексов, образуемых с элементами подгруппы меди, намного больше, чем с элементами подгруппы железа. Константа нестойкости унитиолатного комплекса одновалентной меди, найденная нами, равна в нейтральной среде  $1,4 \cdot 10^{-20}$ , а константа нестойкости унитиолатного комплекса железа (II) –  $3,5 \cdot 10^{-8}$ . Это позволяет предположить, что при растворении минералов меди унитиол должен дать лучшие результаты, чем для железосодержащих минералов.

Сравнение степени растворения медь- и железосодержащих минералов, дисульфида рения

и молибденита в водном растворе унитиола без удаления растворенного кислорода показало, что медь из малахита, атакамита, паратакамита, элита, куприта практически полностью переходит в раствор. В то же время такие относительно термодинамически малоустойчивые сульфиды, как халькозин, борнит, ковеллин, не говоря уже о таких термодинамически устойчивых сульфидах, как халькопирит, дисульфид рения,

молибденит, а также самородная медь, не подвергаются окислению растворенным кислородом в присутствии унитиола, и, соответственно, медь из указанных соединений не переходит в раствор. Основной причиной этого является действие унитиола как восстановителя по отношению к кислороду, который мгновенно вступает в реакцию с растворенным кислородом по схеме:



Тем самым затормаживается процесс окисления сульфидов и самородной меди растворенным кислородом. Также сказывается действие унитиола как поверхностно-активного вещества, адсорбирующегося на минерале с вытеснением растворенного кислорода. Таким же свойством, хотя и в меньшей степени, обладает тиомочевина. Эти два реагента, растворы которых в сочетании с различными окислителями впервые применены нами в качестве селективных растворителей, позволили успешно решить вопрос селективного последовательного растворения различных соединений меди, серебра, рения, содержащихся в рудах и продуктах обогащения.

В случае использования других реагентов для селективного растворения, в особенности различных оксидов в присутствии металлических фаз, для устранения кислорода и других окислителей можно воспользоваться ингибиторами, которые резко отличаются от тиолов (унитиола и тиомочевины) – восстановителей.

На основе сведений о свойствах извлекаемого из минерала элемента и лиганда, о различии реакционной способности минералов с учетом их средней атомной энергии образования (в пределах однотипных соединений), и о величинах нового химического сродства [15], можно предвидеть возможность использования того или другого реагента для избирательного перевода данного минерала или группы минералов в раствор.

Если минералы резко отличаются друг от друга по скорости растворения, избирательное растворение более реакционноспособного соединения в присутствии менее реакционноспо-

собного, как показано выше, не вызывает особых затруднений: можно подобрать реагент и добиться высокой селективности растворения. Однако в гидрохимическом процессе в присутствии кислорода затруднения возникают тогда, когда растворимые минералы близки по химическим свойствам, например, халькозин, борнит, ковеллин, самородная медь, тенорит, куприт и др. В этом случае наряду с изменением концентрации растворяющего реагента и продолжительности перемешивания необходимо регулирование pH среды и температуры раствора, а также выбор ингибитора для замедления растворения одного или группы минералов, не мешающего полноте растворения другого. Таким образом, важный момент в гидрохимическом процессе – создание специфических условий в присутствии растворенного кислорода избирательного растворения с учетом многообразия характера протекающих реакций.

Обсуждение реакционной способности тех или иных веществ без учета природы минералов и растворителя и условий протекания процессов даже в присутствии кислорода подчас невозможно.

Из вышеуказанного следует, что создание специфических условий избирательного растворения минералов в соответствующих реагентах в присутствии кислорода требует учета комплекса физико-химических свойств как минерала, так и реагента; особенно, следует учитывать многообразие характера протекающих реакций в зависимости от условий [12, 15].

Таким образом, мы можем сравнивать реакционную способность минералов на основе сравнения величин средней атомной энергии

Основные объекты исследования, рассматриваемые в данной статье, – сульфиды, оксиды низшей степени окисления, самородные металлы и окисленные минералы, являющиеся составной частью минерального сырья.

Сульфиды – один из важнейших классов неорганических соединений. Сульфидные руды являются ценным сырьем цветной металлургии, поскольку в них содержится большая часть мировых запасов черных, цветных, редких и благородных металлов. Сульфиды широко используются в технике полупроводников и люминофоров, аналитической химии, химической технологии, гидротехнике, машиностроении, в легкой промышленности и в медицине. Перспективны также физические и физико-технические свойства сульфидов: термоэлектрические, магнитные, смазочные, каталитическая активность и др. [1-11]. Поэтому систематическое исследование поведения, как отдельных сульфидов, так и их смесей в различных комплексообразующих реагентах в отсутствие и в присутствии кислорода представляет значительный практический и теоретический интерес. Так, в гидрометаллургическом процессе кислород необходим для увеличения извлечения и является одним из факторов повышения скорости окисления сульфидов. Это, в свою очередь, приводит к повышению степени извлечения металлов из сульфидов, особенно при автоклавном выщелачивании меди, цинка, кобальта и других металлов.

В то же время наличие кислорода в условиях химического обогащения, т.е. селективного последовательного растворения одного минерала или группы минералов в присутствии других (особенно когда сульфиды обладают весьма близкими химическими свойствами) нежелательно, так как при этом нарушается избирательность процесса растворения при одновременном присутствии сульфидов, оксидов и металлических фаз.

В условиях геохимического процесса роль кислорода огромна, особенно при формировании новых окисленных минералов того или иного металла. При этом утверждают, например, что образование малахита и азурита происходит за счет окисления сульфидов, растворенных кислородом в водной среде в присутствии углекислого газа. Но такое утверждение носит дискуссионный характер, так как кислород является весьма слабым окислителем. Так, для разрыва молекул кислорода O – O требуется значи-

тельное количество энергии. Энергия разрыва связи ( $D_0$ ) для O – O составляет 493,7 кДж/моль. По нашему мнению, при контакте двух сульфидов во влажной среде возникает гальваническая пара, в которой более электроположительный минерал (сульфид) играет роль катода, а более отрицательный – анода. Возникающие разности потенциалов вызывают растворение менее положительных сульфидов. Например, в системе пирит – сульфиды меди во влажной среде растворение последних объясняется возникновением разных потенциалов. Вследствие более положительного электродного потенциала, пирит играет роль окислителя по отношению к сульфидам меди. Авторы предполагают, высокий анодный потенциал пирита определяется его способностью интенсивно хемосорбировать активировать молекулярный кислород [12, 15].

Таким образом, из всего сказанного следует, что из совокупности процессов гальванического эффекта между сульфидами образуется малахит и азурит, и аналогично – другие окисленные соединения, и более быстро, нежели вышеприведенный химический процесс окисления сульфидов растворенным кислородом. Возможно наличие двух процессов при формировании новых окисленных минералов. Для последовательного растворения минералов (соединений) в качестве селективных растворителей используются водные растворы неорганических и органических веществ. В этих растворах содержится определенное количество растворенного кислорода ( $10^{-4}$  моль/л), являющегося окислителем. Поэтому сульфиды, некоторые оксиды и металлы в присутствии кислорода, хотя медленно, но подвергаются окислению [12, 15].

В условиях же флотации сульфидных руд показана связь природной флотированности сульфидов с их способностью сорбировать кислород, стадийностью самого процесса сорбции кислорода и ее кинетическими особенностями [3].

Механизм окисления сульфидных минералов объясняется в работах многих авторов процессами, происходящими на поверхности минералов. Так, при воздействии растворенного кислорода на поверхности сульфидных минералов образуются промежуточные продукты окисления «полисульфиды-полисульфаты» тяжелых металлов, которые обуславливают их реакционную способность.

И.П. Плаксин [3] указывает, что большое значение в условиях флотации при окислении имеет сорбция кислорода на поверхности при перемешивании на границе раздела твердое тело – жидкость. При действии кислорода наблюдается гидрофобизация поверхности сульфидов. Поверхность сульфидов тяжелых металлов в момент ее образования (при добавлении или измельчении) не гидрофобна. Сорбция кислорода, происходящая быстро, может превратить поверхность сульфида в той или иной степени в гидрофобную. Максимум гидрофобизации зависит от химической активности данного вещества по отношению к кислороду.

Воздействие кислорода на разные сульфиды различно. Это зависит от различия реакционной способности сульфидов. Вслед за сорбцией начинается химическое взаимодействие кислорода с поверхностью сульфида (хемосорбция), окисление поверхности с образованием оксидной пленки. Взаимодействие определяется как составом – отношение числа атомов металла к числу атомов серы, так и структурой кристаллической решетки. По мере возрастания содержания серы (увеличения отношения S/M) и усложнения кристаллической структуры сульфидов происходит переход от электронной про-

водимости к полупроводниковой. Присутствие участков с электронной и дырочной проводимостью создает неэквипотенциальность электрического действия кислорода на поверхности сульфидных минералов в результате гидратации [12].

В работе [3] сделан вывод, что при соприкосновении сульфидов с водой, содержащей растворенные газы, окисление сульфидов начинается с взаимодействия с водой, а не с кислородом. Это взаимодействие описывается реакцией:



Происходит гидролиз поверхности сульфидов, в дальнейшем сероводород окисляется кислородом до сульфата.

В работах ряда авторов делались попытки установить механизм окисления сульфидных минералов путем изучения продуктов реакций с растворами различных реагентов в присутствии или в отсутствие растворенного кислорода [4-8].

Разложение сульфидов без окислительно-восстановительных процессов может осуществляться по схеме [5]:



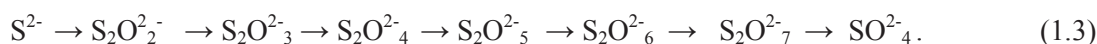
При участии кислоты или при участии едких щелочей:



Конечными продуктами растворения и окисления сульфидов в воде в присутствии кислорода являются сульфаты. Освобождающиеся в этих условиях из твердой фазы ионы металла переходят в раствор. Однако имеется предположение, что обнаруживаемые формы ионов металла не соответствуют первичным формам, образующимся в момент перехода катиона в раствор. При этом механизм процесса усложняется, если содержащийся в составе сульфида металл может и окисляться.

Существует мнение, что основным процессом при окислении сульфидов является окисление серы, которое обычно протекает сложно. Сера может существовать не только в различ-

ных степенях окисления от -2 до +6, но и в различных полиморфных модификациях. В результате окисления сульфида могут образоваться полисульфиды, свободная сера, тиосульфаты, полиитионаты, сульфит- и сульфат-ионы и т.д., причем в растворе обычно присутствуют одновременно несколько форм соединений серы. Предполагают, что окисление сульфидных минералов до сульфата происходит не сразу, а через последовательные стадии. Это предположение подтверждено в работах А.Н. Зеликмана [9]. Реакции окисления серы в нейтральных и щелочных средах протекают ступенчато с образованием промежуточных веществ по схеме:



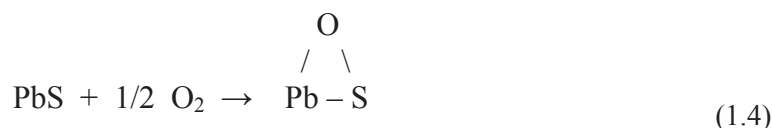
В кислой среде окисление  $S^{2-}$  идет только до элементарной серы.

Основными параметрами, определяющими образование той или иной промежуточной формы, являются температура и pH раствора.

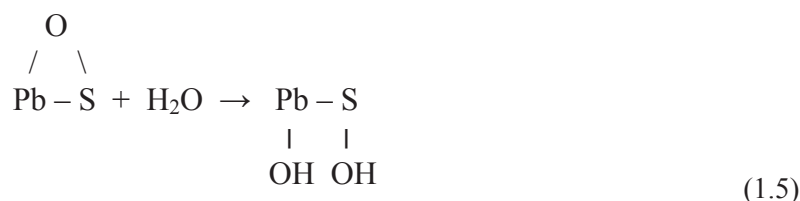
Процессы окисления сульфидов в водных растворах в присутствии кислорода очень сложны. В настоящее время в основном рассматриваются два механизма этих процессов.

Согласно адсорбционному механизму предполагается, что вначале происходит адсорбция молекул кислорода на поверхности сульфида, затем образование активного комплекса и его распад с образованием конечных продуктов. По утверждению И.Е. Андерсена, окисление сульфидов в растворе щелочи протекает через следующие стадии [5]:

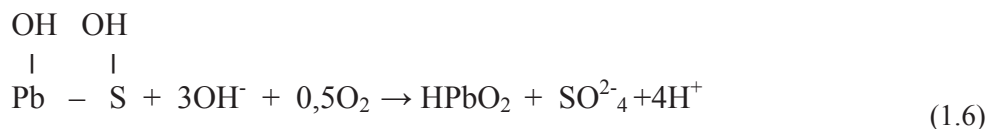
1. Адсорбция и диссоциация кислорода на поверхности сульфидов:



Гидратация атомарного кислорода, адсорбированного на поверхности сульфида, с образованием активированного комплекса:

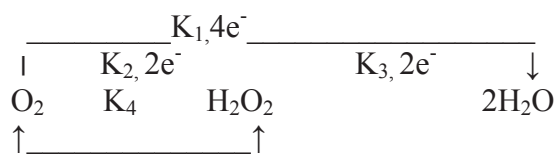


2. Образование конечных продуктов реакции:

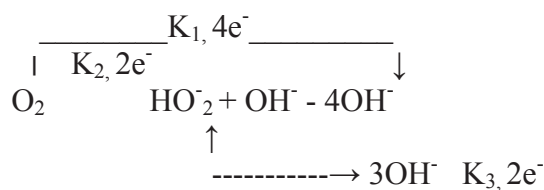


Основой другого механизма окисления сульфидов является представление обэлектро-

химической природе процесса, т.е. о катодном восстановлении кислорода по схеме:

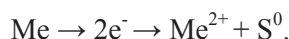


в кислой среде



в щелочной среде

и анодном растворении сульфидов:



Электрохимическое растворение минералов происходит за счет образования гальванических пар: чем больше различие в величинах электродного потенциала, тем интенсивнее процессы электрохимического растворения, осо-

бенно для материалов с заметной электронной (дырочной) проводимостью

Из двух предложенных механизмов предпочтительным для объяснения процессов, протекающих в условиях гидрохимического рас-

творения, является адсорбционный; многие экспериментальные данные по окислению сульфидов объясняются наличием растворенного кислорода. Электрохимическое восстановление также предполагает стадию адсорбции и десорбции. Одно может не отрицать другого.

Согласно гипотезе о роли радикалов в процессе окисления, предложенной Н.Н. Семеновым, [10] активность кислорода в окислительных процессах объясняется не активностью самой молекулы, а свойствами радикально-цепных реакций, т.е. свойствами атома О и радикала  $R-O-O\cdot$ .

Экспериментально установлено, что в условиях флотации при наличии основного флотореагента ксантогенат не адсорбируется сульфидными минералами в отсутствие кислорода. Активные центры для адсорбции ксантогената создаются кислородом, который мгновенно хемосорбируется и диссоциирует на атомы вследствие неоднородности (электронная, дырочная) сульфидных минералов. [3]

Другим примером в пользу подтверждения адсорбционного оксидного механизма являются результаты исследования автором различных сульфидов [12, 15].

Характер взаимодействия сульфидов рения с раствором гидроксида натрия в присутствии растворенного кислорода, особенно пероксида водорода, дает возможность предполагать, что эта реакция протекает по сложному механизму в несколько стадий.

Большая глубина и скорость реакции сульфидов рения (особенно гептасульфида) с перок-

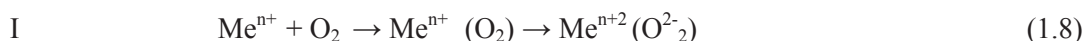
сидом водорода в щелочной среде в сравнении с реакцией в гидроксиде натрия в присутствии растворенного кислорода могут объясняться различием окислительных свойств атомарного и молекулярного кислорода. Легкость окисления сульфидов зависит, с одной стороны, от их химической активности и, с другой стороны, от того, каким кислородом, молекулярным или атомарным, производится окисление. На первый взгляд кажется, что в щелочных растворах в качестве активного окислителя может выступать молекулярный кислород. Однако молекулярный кислород, несмотря на высокий окислительный потенциал, является пассивным окислителем. Прямое воздействие молекулярного кислорода на сульфиды переходных элементов затруднено из-за большой прочности связей в молекулах кислорода  $O_2$  ( $D_0=493,7$  кДж/моль) и в молекулах сульфидов. Кажущаяся легкость вступления кислорода в реакции с сульфидами объясняется активностью не самой молекулы, а свойствами атомарного кислорода или пероксидных групп. Молекула кислорода парамагнитна. Парамагнетизм обусловлен двумя неспаренными электронами. Присоединение электронов к молекулярному кислороду приводит к образованию анионов  $O_2^-$ ,  $O_2^{2-}$ , которые входят в состав надпероксидов и пероксидов и могут диссоциировать на  $O^-$  и  $O$  или  $O$  и  $O^{2-}$ .

Объяснение этого факта в литературе дается по-разному. А. Берка, Я. Зыка [3] считают, что образование атомарного кислорода в щелочной среде при наличии растворенного кислорода осуществляется за счет разряда гидроксидиона:



Работами И.Н. Плаксина показано, что молекулярный кислород активируется в присутствии сульфидов переходных элементов, поскольку последние обладают полупроводниковыми свойствами. При этом активация молекулярного

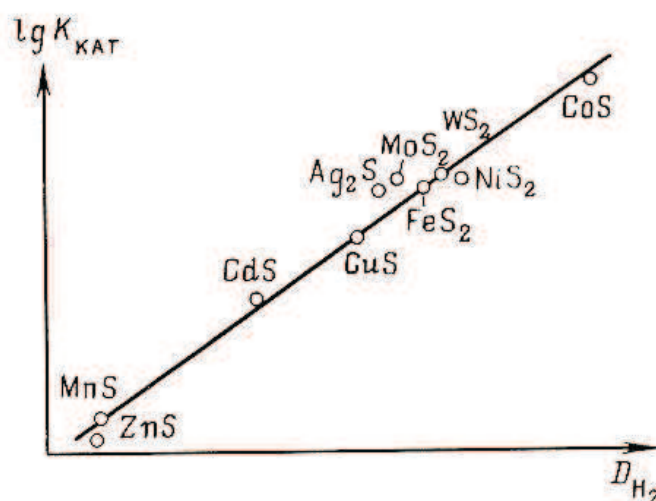
кислорода происходит в момент сорбции на активных участках поверхности сульфидов переходных элементов с образованием атомарного кислорода или пероксидных групп [3]:



На стадии I образуются обратимые кислородоносители, на стадии II – необратимые пероксосоединения, где металл переходит в более высокое состояние окисления. Последний механизм применим для объяснения гидрохимических процессов, протекающих на границе раздела фаз сульфид – раствор в присутствии растворенного кислорода. По нашему мнению,

активация молекулярного кислорода до атомарного, возможно, связана также и с каталитическим действием поверхности сульфидов. Так, в работе [12] А.В. Курочкиной и С.И. Митрофанова приведена зависимость удельной каталитической активности сульфидов металлов ( $IgK_{\text{кат}} - D_{H_2}$ ) от прочности связи «металл – сера» (рисунок 1).



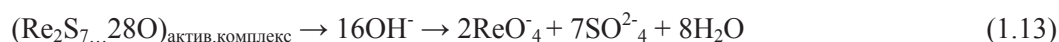
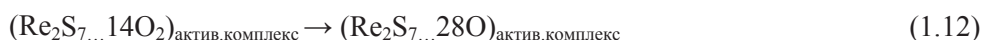


**Рисунок 1** - Зависимость удельной каталитической активности сульфидов металлов ( $\lg K_{\text{кат}}$ ) от прочности связи «металл – сера» ( $D_{\text{H}_2}$ )

При этом отмечена высокая каталитическая активность молибденита и пирита (соответственно  $E_{\text{кат}} = 83,7$  кДж/моль;  $E_{\text{кат}} = 67,0$  кДж/моль). Близость химических свойств дисульфида рения и молибденита и одинаковая кристаллическая структура указывают на однотипность этих сульфидов. Следовательно, сульфиды рения должны обладать такими же каталитическими свойствами. Высокая каталитическая активность сульфидов переходных элементов должна играть определенную

роль в активации молекулярного кислорода до атомарного.

Многообразие вышеприведенных реакций позволяет предположить наличие ряда промежуточных стадий, протекающих с различной скоростью. Для сульфидов рения в растворах щелочи в присутствии кислорода, вероятно, вначале происходит адсорбция молекул растворенного кислорода на реагирующей поверхности, затем образование активного комплекса и его распад с образованием конечных продуктов по схеме:

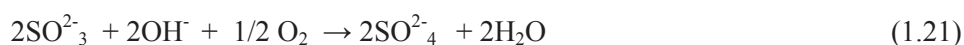
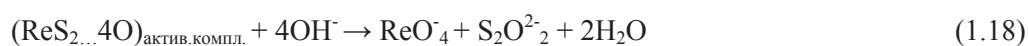


Отличием гептасульфида рения от дисульфида рения и молибденита является то, что в присутствии окислителей (кислорода, пероксида водорода) окисляется только сера, содержащаяся в составе этого сульфида, а рений, сохраняя степень окисления Re (VII), переходит из катионной формы в анионную – перренат

$\text{ReO}_4^-$ . В дисульфиде рения ( $\text{ReS}_2$ ) и молибдените ( $\text{MoS}_2$ ) изменяется степень окисления не только серы, но и степень окисления Re и Mo, соответственно, до перрената и молибдата.

Предполагаемая нами схема образования промежуточных продуктов для случая окисления дисульфида рения выглядит следующим образом:





Эти уравнения содержат стадию активации, в которой кислород, вступая в реакцию с  $\text{OH}^-$ , подвергается структурному изменению.

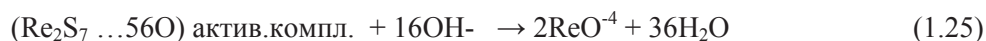
В представленных схемах суммарная скорость процесса должна определяться скоростями реакций образования адсорбционного активного комплекса оксид рения – кислород и растворения адсорбированного активного комплекса гидроксид-ионами.

Как показано нами, лимитирующей стадией является реакция растворения адсорбированного активного комплекса гидроксид-ионами. Она должна зависеть от концентрации гидроксид-ионов, что фактически наблюдается в случае эксперимента. Это, по-видимому, объясняется тем, что предельная концентрация растворенного кислорода  $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л мала

для поддержания достаточной скорости реакции окисления поверхности термодинамически более устойчивых сульфидов рения. В этих условиях концентрация  $\text{OH}^-$  довольно высокая, вследствие чего возрастает приток  $\text{OH}^-$  для поверхностной реакции гидроксида натрия. Следует также учесть, что с увеличением концентрации гидроксида натрия уменьшается растворимость кислорода.

Гидроксид-ионы играют роль активатора, а кислород, растворенный в гидроксиде натрия, – окислителя. Это приводит к переходу соединений рения в перренат.

Подробную схему взаимодействия сульфидов рения с пероксидом водорода с участием гидроксид-ионов по стадиям можно представить следующим образом:

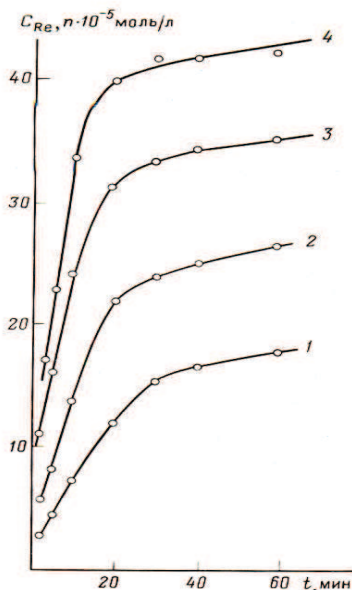


Кроме приведенных выше стадий, имеющих различную скорость, может протекать еще ряд промежуточных реакций: возможно образование  $\text{S}_2\text{O}_2^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ , но все они являются промежуточными неустойчивыми частицами, реагирующими весьма быстро с атомарным кислородом. Кроме того,

возможно образование гидропероксидного  $\text{HO}_2^-$ , гидроксильного  $\text{HO}^-$  и пероксидного  $\text{HO}_2^-$  ионов, изучение механизма окисления неорганических веществ пероксидом водорода с помощью изотопной метки  $^{18}\text{O}$  показало, что окисление происходит с разрывом пероксидной связи без разрыва связей в молекулах  $\text{O}_2$  [12].

Однако для описаний закономерностей взаимодействия сульфидов с пероксидом водорода в щелочной среде в первом приближении достаточен такой сокращенный вариант. Вышеуказанные соображения о химизме взаимодействия сульфидов рения с гидроксидом натрия в присутствии окислителей (кислорода и пероксида водорода) справедливы лишь для условий, при которых концентрация веществ, реагирующих на поверхности, постоянна.

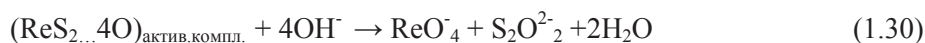
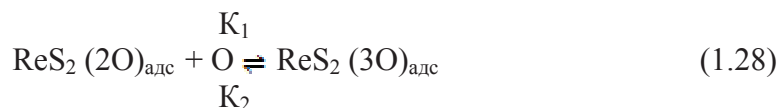
Если проанализировать ход кинетических кривых (рисунок 2) взаимодействия сульфидов рения в щелочной среде как с пероксидом водорода, так и с растворенным кислородом, то на начальном участке кривые имеют почти линейный характер; следовательно, поверхность сульфидов рения еще остается свободной от продуктов реакции, а концентрация активных участков на ней сохраняется почти постоянной.



Растворы пероксида водорода различной концентрации (в моль/л):  
1-0,0016; 2-0,032; 3-0,08; 4-0,16

**Рисунок 2** - Кинетические кривые взаимодействия гептасульфида рения с растворами пероксида водорода в 0,1 М растворе гидроксида натрия

По аналогии можно рассмотреть схемы взаимодействия дисульфида рения с пероксидом водорода в щелочной среде:





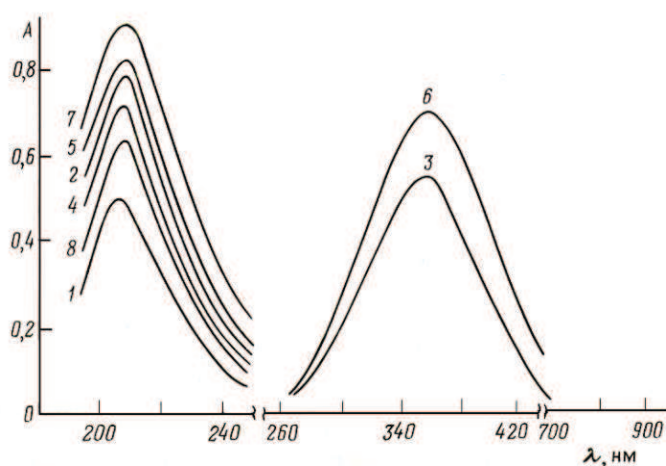
При наличии растворенного кислорода растворение гептасульфида в гидроксиде натрия осуществляется в условиях недостатка кислорода. Это должно отразиться на характере реакций, протекающих на границе «твердое – жидкое», и, в частности, на формировании оксидных пленок и механизма реакции.

Важным обстоятельством является тот факт, что окисление сульфидов рения в растворе гидроксида натрия протекает полнее при действии пероксида водорода, нежели в присутствии растворенного кислорода.

Обобщая вышеприведенные данные, можно отметить, что реакции окисления сульфидов рения растворенным кислородом и пероксидом натрия протекают по сходному механизму с образованием активированного комплекса близкого состава и строения. Подтверждением этому являются также УФ-спектры поглощения щелочных растворов сульфидов рения в

присутствии и в отсутствии пероксида пероксида водорода (рисунок 3).

Идентичность спектров поглощения с максимумом при  $\lambda=206$  нм свидетельствует об образовании одних и тех же продуктов окисления – перренат-ионов. Процесс окисления сульфидов рения в присутствии растворенного кислорода протекает с участием трех фаз – газ, жидкость и поверхность сульфида, т.е. происходит перенос кислорода из газовой фазы в раствор и окисление поверхности сульфида растворенным кислородом. Скорость переноса кислорода из газовой фазы в раствор осуществляется диффузией кислорода в пограничном слое газ – жидкость, которая зависит от гидродинамики системы. Наиболее медленная стадия второго процесса – диссоциация молекул кислорода на поверхности сульфида с образованием активного комплекса сульфида с атомарным кислородом.



- 1 –  $\text{ReS}_2\text{-NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$ ;  
 2 –  $\text{Re}_2\text{S}_7\text{-NaOH} + \text{O}_2$ ;  
 3 –  $\text{ReS}_2\text{-KClO}_3 + \text{HCl}$ –исходные растворы;  
 4, 5 –  $\text{ReS}_2 + \text{KClO}_3 + \text{HCl}$ ;  
 6 –  $\text{Re}_2\text{S}_7 \cdot \text{KClO}_3 + \text{HCl}$ –исходные растворы;  
 7, 8 –  $\text{Re}_2\text{S}_7\text{-KClO}_3 + \text{HCl}$ –после кипячения;

Рисунок 3 – Электронные спектры поглощения растворов в различных системах

Все приведенные факты указывают на предпочтительность адсорбционного механизма с непосредственным окислением поверхности сульфида адсорбированными окислителями. Такие эксперименты проводились с сульфидами меди, цинка, свинца, висмута, сурьмы, а также золотом, которые подтвердили вышеуказанные

адсорбционного механизма. Но нельзя полностью отказываться от представлений, учитывающих предварительное диспропорционирование сульфидов. В связи с многообразием путей взаимодействия сульфидов с окислителями (за счет влияния различных факторов – pH среды, температуры, наличие ингибиторов и

образования твердых веществ (минералов) по отношению к данному реагенту даже в присутствии кислорода. Показано и подтверждено нами экспериментально, что в зависимости от средства данного металла или минерала к кислороду, наблюдаем определенную последовательность изменения скорости

окисления сульфидов кислородом (таблица 1). Однако необходимо, чтобы все сравниваемые минералы взаимодействовали с различными реагентами при одинаковых условиях (температура, степень дисперсности, концентрация реагента, относительная частота изучаемых минералов).

### Литература

- 1 Воган Д., Крейг Дж. Химия сульфидных минералов: пер. с англ. / под ред. И.Я. Некрасова. – М.: Мир, 1984. – 573 с.
- 2 Огородников Ю.И., Пономарева Е.И. Электровыщелачивание халькогенидных материалов. – Алма-Ата: Наука, 1983. – 176 с.
- 3 Плаксин И.П., Анфимова Е.А. Изучение взаимодействия ксантогенатов с поверхностью сульфидных минералов // Труды ИГД АН СССР. – 1954. – №1. – С. 225.
- 4 Полак Л.С., Михайлов А.С. Самоорганизация в неравновесных физико-химических системах. – М.: Наука, 1983. – 283 с.
- 5 Anderson I.E., Halpern I., Samis C.S Kinetics of oxidation of Galena in Sodium Hydroxide solutions under Oxygen Pressure // AIME Transactions. – 1953. – Vol. 197. – P. 554.
- 6 Nishihara G.S. The rate of reduction of acidity of descending waters by certain ore and gangue minerals and its bearing upon secondary sulphide enrichment // Economic Geology. – 1914. – Vol. 9. – P. 643-757.
- 7 Noddak W., Wrabet K., Herbst W. // Electrochemie. – 1955. – Vol. 59. – Is. 7-8. – P. 752-755.
- 8 Sato M. Oxidation of sulfide ore bodies; II, Oxidation mechanisms of sulfide minerals at 25 degrees C // Economic Geology. – 1960. – Vol. 55. – P. 1202-1231.
- 9 Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Белявская М.В. Теория гидрометаллургических процессов. – М.: Metallurgiya, 1975.
- 10 Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. – М.: Изд-во АН СССР, 1958. – 686 с.
- 11 Majima H., Peters E. AIME Transactions. – 1966. – Vol.3236, Is.10. – P.1403-1413.
- 12 Оспанов Х.К. Физико-химические основы избирательного растворения минералов. – М.: Недра, 1993. – 175 с.
- 13 Ospanov Kh.K. Physical and Chemical foundations for selective dissolution of minerals. – London: Flint River, 2004. – 175 p.
- 14 Ospanov Kh.K. Theory of controlling. A physico-chemical process taking place at the interface solid-liquid. –London: Flint River, 2004. – 130 p.
- 15 Оспанов Х.К. Общие принципы прогнозирования различия реакционной способности минералов и «растворителей» в условиях переработки минерального сырья (по материалам трех международных научных открытий): учебное пособие. – Алматы, 2012. – 367 с.
- 16 Петрунькин Е.М. Синтез и комплексообразующие свойства дитиолов // Труды совещаний по комплексонам. – Свердловск, Россия, 1958. – С.20-24.
- 17 Оспанов Х.К., Оспанова А.К. Электрохимические и термодинамические свойства унитиола и унитиолатных комплексов. – Алматы: Казак университеті, 2002. – С. 326.
- 18 Кремер В.А. Физическая химия растворов флотационных реагентов. – М.: Недра, 1981. – С. 91.

### References

- 1 Vaughan DJ, Craig JR (1978) Mineral chemistry of metal sulfides. – Cambridge University Press. ISBN: 0521214890
- 2 Ogorodnikov YuI, Ponomareva EI (1983) Electro digestion of chalcogenide materials [Elektrovyischelachivanie halkogennitnyih materialov]. Nauka, Alma-Ata, Kazakhstan. (In Russian)
- 3 Plaksin IP, Anfimova EA (1954) Transactions of the Institute of Mining of the Academy of Sciences of USSR [Trudy IGD AN SSSR] 1:225. (In Russian)
- 4 Polak LS, Mihailov AS (1983) Self-organization of non-equilibrium physical chemical systems [Samoorganizatsiya v neravnovesnyih fiziko-himicheskikh sistemah]. Nauka, Moscow, Russia. (In Russian)
- 5 Anderson IE, Halpern I, Samis CS (1953) AIME Transactions 197:554.
- 6 Nishihara GS (1914) Economic Geology 9:743-757.
- 7 Noddak W, Wrabet K, Herbst W (1955) Electrochemie 59:752-755
- 8 Sato M (1960) Economic Geology 55:1202-1231.
- 9 Zelikman AN, Vol'dman GM, Belyavskaya MV (1975) Theory of hydrometallurgic processes [Teoriya gidrometallurgicheskikh protsessov]. Metallurgiya, Moscow, Russia. (In Russian)
- 10 Semenov NN (1958) About some problems of chemical physics and reactivity [O nekotoryih problemah himicheskoy kine-tiki i reaktionnoy sposobnosti]. Publishing house of the Academy of Sciences of USSR, Moscow, Russia. (In Russian)

- 11 Majima H, Peters E (1966) AIME Transactions 3236:1403-1413.
- 12 Ospanov KhK (1993) Physical chemical foundations of selective dissolution of minerals [Fiziko-himicheskie osnovyi izbitelnogo rastvoreniya mineralov]. Nedra, Moscow, Russia. (In Russian)
- 13 Ospanov KhK (2004) Physical and chemical foundations for selective dissolution of minerals. Flint River, London, UK.
- 14 Ospanov KhK (2004) Theory of controlling. A physico-chemical process taking place at the interface solid-liquid. Flint River, London, UK.
- 15 Ospanov KhK (2012) General principles of prediction of differences of minerals and “solvents” reactivity in the processes of mineral raw materials processing (On materials of 3 international scientific discoveries), Student’s book [Obschie printsipy prognozirovaniya razlichiya reaktsionnoy sposobnosti mineralov i «rastvoriteley» v usloviyah pererabotki mineralnogo syrira. (Po materialam treh mezhdunarodnykh nauchnykh otkryitiy), Uchebnoe posobie]. Almaty, Kazakhstan. (In Russian)
- 16 Petrun'kin EM (1958) Proceedings of meetings on complex compounds [Trudy soveschaniy po kompleksonom]. Sverdlovsk, Russia. P.20-24. (In Russian)
- 17 Ospanov KhK, Ospanova AK (2002) Electrochemical and thermodynamic properties of unitiol and its complex compounds [Elektrohimicheskie i termodinamicheskie svoystva unitiola i unitiolatnykh kompleksov]. - Kazakh University, Almaty, Kazakhstan. P.326. (In Russian)
- 18 Kremer VA (1981) Physical chemistry of solutions of flotation reagents [Fizicheskaya himiya rastvorov flotatsionnykh reagentov]. Nedra, Moscow. P.91. (In Russian)