

3. Лисиенко В.Г., Маликов Г.К., Морозов М.В. и др. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2012. № 3. С. 65.
4. Voller V.R., Prakash C. // Int. J. Heat and Mass Transfer. 1987. Vol. 30. P. 1709.
5. Voller V.R., Swaminathan C.R. // Numer. Heat Transfer B. 1991. Vol. 19(2). P. 175.
6. Кобахидзе В.В. Тепловая работа и конструкции печей цветной металлургии. М.: МИСиС, 1994.

УДК 661.183 : 669.213

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТОВ ГИДРАТАЦИИ ДИЦИАНОАУРАТОВ В ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ

© 2013 г. В.В. Ёлшин, В.А. Шагун, А.Е. Овсюков

Иркутский институт химии СО РАН

Иркутский государственный технический университет (ИрГТУ)

В рамках квантово-химического метода DFT(B3LYP/LANL2DZ) изучена динамика изменения равновесия в реакции обмена при взаимодействии дицианоаурата с гидроксидом калия, приводящей к бимолекулярному комплексу гидроксицианоаурата с цианидом калия. Исследование проведено для газофазного и полигидратированного состояний с варьируемым (n) количеством молекул воды в ближнесферном окружении. В газофазном и гидратированном ($n \leq 3$) состояниях равновесие полностью сдвинуто в сторону дицианоаурата. Дальнейшее увеличение молекул воды ($n > 3$) в сольватном окружении бимолекулярной системы приводит к сдвигу равновесия в сторону образования гидроксицианоаурата.

Ключевые слова: квантово-химический расчет, дицианоаурат, гидроксицианоаурат, гидратация.

Using the DFT (B3LYP/LANL2DZ) quantum-chemical method, the dynamics of equilibrium change in chemical exchange in interacting dicyanoaurate with potassium hydroxide resulting in bimolecular hydroxy cyanoaurate complex with potassium cyanide has been studied. The study has been carried out for gas-phase and polyhydrated states with varied number (n) of water molecules in near-sphere environment. The equilibrium is fully shifted towards dicyanoaurate in gas-phase and polyhydrated states ($n \leq 3$). The subsequent increase of water molecules ($n > 3$) within the solvate environment of the bimolecular system results in the equilibrium shift towards hydroxy cyanoaurate formation.

Key words: quantum-chemical calculation, dicyanoaurate, hydroxy cyanoaurate, hydration.

Высказанная в качестве рабочей гипотеза о возможности образования соединений типа гидроксицианоаурата, способных при повышенных температурах выступать в роли основных интермедиатов в лимитирующих стадиях процессов десорбции благородных металлов с функционально насыщенными гидроксильными группами поверхностей активных углей, основывалась на анализе ряда экспериментально установленных закономерностей [1]. В качестве основных посылок использовались следующие факты: ускорение десорбции с изменением температуры симбатно изменению концентрации гидроксил-ионов; повышение скорости десорбции с ростом

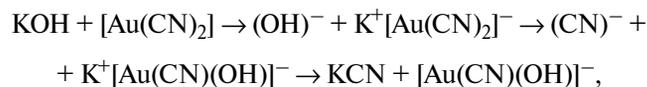
концентрации щелочи в элюенте и отсутствие такого эффекта при увеличении содержания цианидов; десорбция золота только в щелочной среде. Проведенное квантово-химическое исследование влияния гидроксил-ионов на механизм взаимодействия цианистых соединений золота с активной поверхностью углеродных сорбентов [2] подтверждает высокое вероятностное участие гидроксильных групп, по крайней мере, в качестве промежуточных «транспортных» средств в процессах сорбции и десорбции. В то же время модельное исследование в газофазном приближении механизма гипотетической реакции замещения, связанной с прямой атакой анионом

Ёлшин В.В. – докт. техн. наук, декан факультета, профессор кафедры автоматизации производственных процессов (АПП) ИрГТУ (664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 85). Тел./факс: (3952) 40-51-80. E-mail: svf_dean@istu.edu.

Шагун В.А. – канд. хим. наук, ст. науч. сотр. Иркутского института химии СО РАН (664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1). Тел./факс: (3952) 39-60-46. E-mail: shagun@iriioch.irk.ru.

Овсюков А.Е. – аспирант кафедры АПП ИрГТУ. Тел.: (3952) 40-55-19. E-mail: ovsukov@istu.edu; a-ovsukov@rambler.ru.

(ОН)⁻ цвиттер-ионного комплекса K⁺[Au(CN)₂]⁻ и последующим вытеснением из него одной из цианогрупп:



показало, что это эндотермический процесс с $\Delta E = 124$ кДж/моль. Высокий активационный барьер реакции (206 кДж/моль) свидетельствует о невозможности образования в химически значимой концентрации гидроксидцианоауратовых соединений без благоприятного влияния сольватного окружения.

Цель данной работы — квантово-химическое исследование динамики образования полигидратного окружения дицианоаурата (I) и гипотетического гидроксидцианоаурата (II) с участием, соответственно, гидроксида и цианида калия; выделение возможных гидратированных ассоциатов KOH(I)·*n*H₂O и KCN(II)·*n*H₂O, обладающих преимуществом перед другими структурами; оценка характера изменений электронных и структурных свойств в образованных ассоциатах и изучение кинетических и термодинамических параметров механизма реакции внутрисферного обмена: KOH(I)·*n*H₂O → KCN(II)·*n*H₂O.

Расчеты проводили с помощью программного комплекса «Gaussian-94» [3]. С учетом структуры электронных оболочек атома золота и возможностей квантово-химических моделей был выбран метод B3LYP с использованием базиса LANL2DZ, хорошо зарекомендовавший себя при анализе молекулярных систем, содержащих тяжелые металлы (например, [4–9]). Расчеты выполняли с полной оптимизацией всех геометрических параметров как изолированных структур, так и ассоциатов. Идентификацию критических состояний, отвечающих седловым точкам и энергетическим минимумам на поверхности потенциальной энергии (ППЭ), проводили до величины градиента 10⁻⁵ хартри/бор. При анализе плоских участков ППЭ, учитывая конформационную подвижность изучаемых систем, предельные значения градиента устанавливали на уровне 10⁻⁶ хартри/бор. Расчет матрицы силовых постоянных осуществляли аналитически по программе, встроенной в «Gaussian». При исследовании внутриассоциированных перегруппировок структуры, отвечающие энергетическим минимумам на ППЭ, находили методом наискорейшего спуска (движением по градиентной линии) из седловой точки (переходного состояния) до соседней кри-

тической точки (седловой или минимума). Такой метод позволяет корректно находить градиентный путь [10], соединяющий стационарные состояния с соответствующими седловыми точками. Начальное направление градиентной линии задавали небольшим смещением вдоль переходного вектора. Формирование полигидратного окружения комплексов KOH(I) и KCN(II) проводили путем поэтапного введения молекулы воды в их окружение с последующей оптимизацией всех геометрических параметров. Теплоту образования гидратированных структур ($\Delta E_n^{I(II)}$) оценивали как разность между полными энергиями оптимальных состояний ассоциатов и суммой полных энергий изолированных молекулярных структур, их образующих:

$$\Delta E_n^{I(II)} = E_{\text{полн}} [\text{KOH}(\text{KCN})\text{I}(\text{II})\cdot n\text{H}_2\text{O}] - \{E_{\text{полн}}[\text{KOH}(\text{KCN})] + E_{\text{полн}}[\text{I}(\text{II})] + \sum_{i=1+n} E_{\text{полн}}(\text{H}_2\text{O})_i\}.$$

Первоначальный просмотр ППЭ образования полигидратированных молекулярных систем осуществляли в варианте ограниченного метода Хартри—Фока (RHF) с использованием параметризации MNDO [10–13].

Модельное исследование ППЭ реакций образования гидратированных ассоциатов KOH(I)·*n*H₂O и их возможных аналогов — KCN(II)·*n*H₂O (*n* = 1÷6) позволило выявить ряд интересных закономерностей. Полученные в результате расчетов изменения $\Delta E_n^{I(II)}$ (табл. 1) указывают на существующие различия (проявляющиеся как на структурном, так и электронном уровнях) в процессах формирования гидратного окружения соединений (I) и (II). На начальном этапе формирования полигидратного окружения относительная устойчивость ассоциатов с участием (I) существенно превосходит таковую с участием (II) (см. табл. 1). Это связано с понижением симметрии, сильной делокализацией заряда и стремлением (II) к переходу в нейтральное состояние (табл. 2). Увеличение числа молекул воды приводит к смягчению этих эффектов за счет более сильной, чем для цианогрупп, локальной внутрисферной гидратации ОН-группы соединения (II).

Как показали расчеты, замена в (I) одной из цианогрупп на ОН-группу приводит на структурном уровне (в газофазном состоянии) к усилению связи Au—CN, а на электронном уровне — к значительному усилению акцепторных свойств центрального атома (см. табл. 2). Результат подобных стереоэлектронных изменений сказывается на различии в от-

Таблица 1
Полная энергия (E , а.е. *) и энергия стабилизации (ΔE , кДж/моль)

Соединение	$-E_i$	$-\Delta E_i$	Соединение	$-E_i$	$-\Delta E_i$
KOH(I)·6H ₂ O	883,85609	398,7	KCN(II)·6H ₂ O	883,85851	479,9
KOH(I)·5H ₂ O	807,42677	359,3	KCN(II)·5H ₂ O	807,42215	422,1
KOH(I)·4H ₂ O	731,00586	342,1	KCN(II)·4H ₂ O	730,98321	357,5
KOH(I)·3H ₂ O	654,58526	325,6	KCN(II)·3H ₂ O	654,55450	319,7
KOH(I)·2H ₂ O	578,16472	309,3	KCN(II)·2H ₂ O	578,13293	300,7
KOH(I)·1H ₂ O	501,74519	295,6	KCN(II)·1H ₂ O	501,70064	253,6
KOH(I)	425,32289	274,7	KCN(II)	425,26229	190,6
(I)	321,24975	–	(II)	304,21569	–
KOH	103,96842	–	KCN	120,97395	–
H ₂ O	76,41432	–			

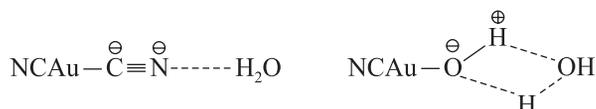
* 1 а.е. = 2622,9897 кДж/моль.

Таблица 2
Основные структурные и электронные характеристики соединений (I) и (II) в газофазном и гидратированном состояниях – длина связи (R), валентный угол ($\varphi(\text{AuOH})$), эффективный заряд на атоме ($Z(A)$, по Малликену) и величина переноса заряда (Δq) между структурами (I) и (II) и их гидратным окружением

Соединение	$R, \text{Å}$			$Z(A)$					Δq		
	NC*	CAu	CN	N	C	Au	C	N			
(I)	1,191	2,012	1,191	-0,221	-0,454	0,350	-0,454	-0,221	0		
KOH(I)	1,190	2,010	1,190	-0,316	-0,375	0,442	-0,472	-0,205	-0,074		
KOH(I)·1H ₂ O	1,190	2,010	1,190	-0,331	-0,368	0,453	-0,475	-0,202	-0,077		
KOH(I)·2H ₂ O	1,188	2,008	1,189	-0,332	-0,370	0,456	-0,482	-0,200	-0,072		
KOH(I)·3H ₂ O	1,187	2,007	1,188	-0,334	-0,372	0,458	-0,481	-0,201	-0,070		
KOH(I)·4H ₂ O	1,185	2,005	1,186	-0,329	-0,370	0,476	-0,458	-0,203	-0,078		
KOH(I)·5H ₂ O	1,185	2,006	1,185	-0,336	-0,338	0,494	-0,478	-0,196	-0,096		
Соединение	$R, \text{Å}$				$\varphi(\text{AuOH}),$ град	$Z(A)$					Δq
	NC	CAu	AuO	OH		N	C	Au	O	H	
(II)	1,194	1,980	2,032	0,978	118,2	-0,234	-0,445	0,158	-0,772	0,292	0
KCN(II)	1,191	1,966	2,069	0,977	111,3	-0,210	-0,468	0,267	-0,846	0,340	-0,083
KCN(II)·1H ₂ O	1,189	1,965	2,070	0,977	109,6	-0,202	-0,489	0,260	-0,831	0,350	-0,088
KCN(II)·2H ₂ O	1,184	1,966	2,080	0,979	106,0	-0,195	-0,490	0,331	-0,841	0,295	-0,100
KCN(II)·3H ₂ O	1,185	1,959	2,083	0,977	105,8	-0,192	-0,489	0,334	-0,840	0,310	-0,123
KCN(II)·4H ₂ O	1,181	1,953	2,086	0,977	104,3	-0,192	-0,480	0,340	-0,851	0,346	-0,163
KCN(II)·5H ₂ O	1,176	1,932	2,091	0,977	103,6	-0,194	-0,476	0,376	-0,859	0,356	-0,207

* Первой указана цианогруппа, имеющая более тесный контакт с KOH.

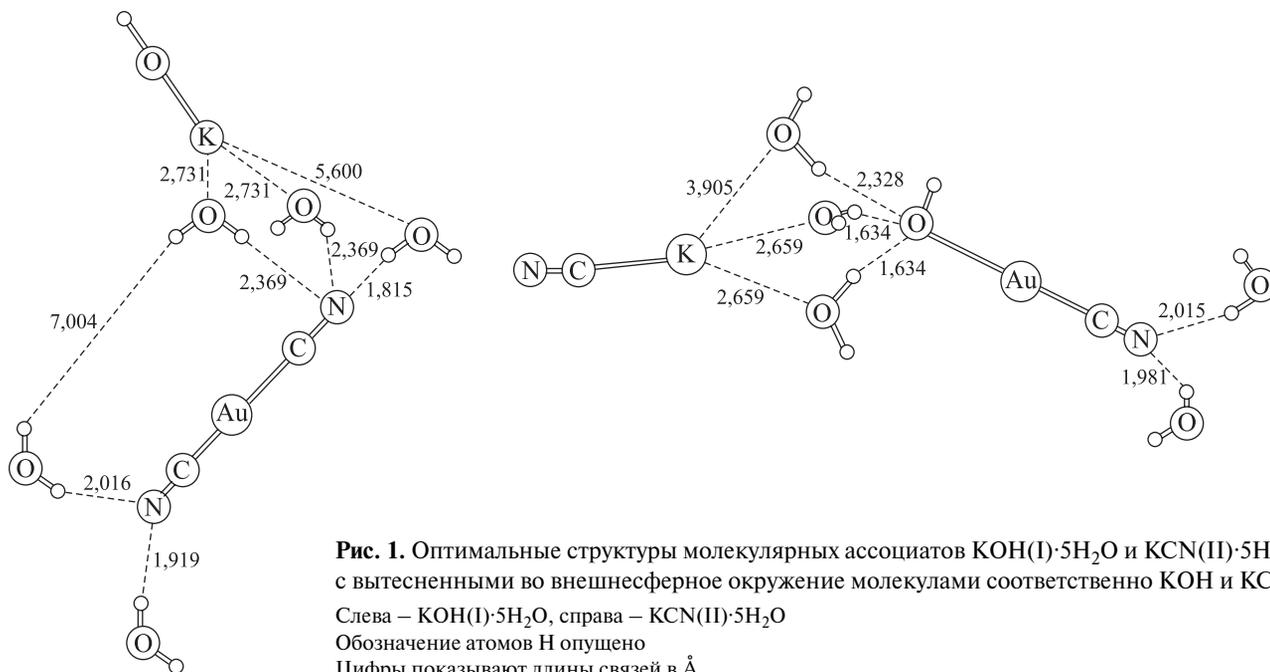
носительной устойчивости ассоциатов KOH(I) и KCN(II). Существенно более высокая стабильность первого (~ 84 кДж/моль, см. табл. 1) предполагает невозможность существования негидратированных соединений (II) в элюентах растворов даже в условиях относительного дефицита свободных CN-анионов. Картина меняется с введением в ближнесферное окружение бимолекулярных систем KOH(I) и KCN(II) молекул воды. Введение одной ее молекулы не приводит к инверсии относительной устойчивости ассоциатов, но заметно сокращает их различие с 84 до 42 кДж/моль (см. табл. 1). Это происходит за счет различий в характере координации H₂O с (I) и (II). Если в первом варианте молекула воды координирует атомом водорода только с атомом азота цианогруппы, то во втором, за счет благоприятного зарядового распределения в гидроксильном остатке (II), координация происходит по двум центрам (как показали расчеты, нелинейное расположение молекулы воды в (I) с реализацией электрофильного взаимодействия с центральным атомом или нуклеофильного взаимодействия протонов с цианогруппой менее выгодно — соответственно на 17 и 11 кДж/моль):



Дополнительное введение молекул воды в ближнесферное окружение бимолекулярных систем

KOH(I) и KCN(II) по-прежнему приводит к более высокому выигрышу в повышении относительной стабильности ассоциата с участием соединения (II) по сравнению с таковым при участии соединения (I), хотя абсолютная предпочтительность сольватированного (I) сохраняется до $n = 3$ (см. табл. 1). В соединении (II) процесс сольватации сопровождается ослаблением связи Au—O и упрочнением связи Au—C, происходят также уменьшение валентного угла AuOH и усиление оттока электронной плотности с (II) на сольватное окружение (см. табл. 2). Ассоциаты с участием соединений (I) и (II) (при $n = 3$) имеют уже практически одинаковую относительную устойчивость, а последующее внедрение молекул воды обуславливает абсолютную предпочтительность ассоциатов с участием соединения (II) (см. табл. 1). Вероятно, именно в подобном сольватном окружении соединения (I) и возможно образование, однозначно пока экспериментально не зафиксированного, соединения (II).

Увеличение сольватного окружения до $n \geq 5$ приводит к вытеснению в ассоциатах обоих типов соединений щелочного металла во внешнесферное окружение (рис. 1). Этот факт опосредованно может свидетельствовать о том, что в сильно разбавленных растворах вероятность образования соединений типа (II) понижается. Как известно [14], большинство реакций замещения в линейных комплексах золота (I) протекает через плоскотригональную геометрию, аналогично устойчивому комплексу [AuCl(PPh₃)₃].



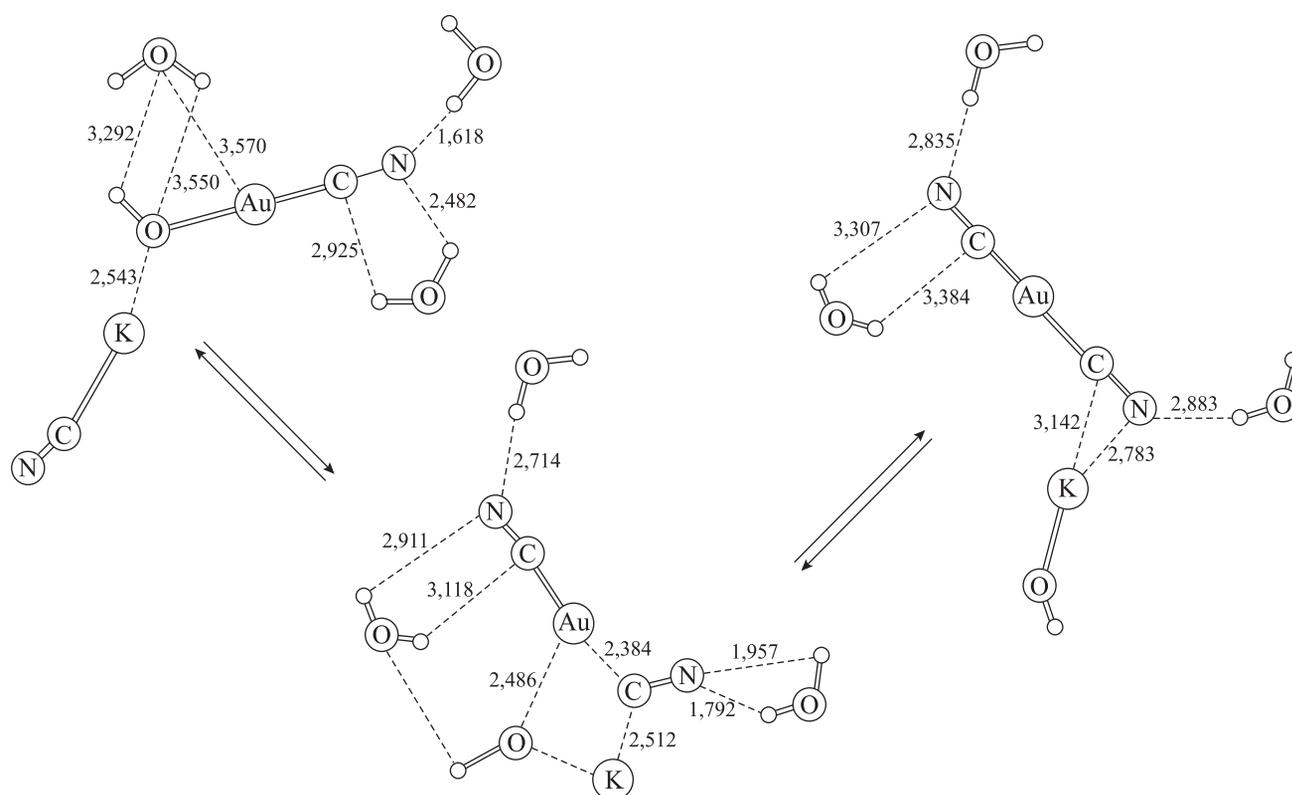


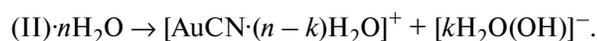
Рис. 2. Молекулярные структуры ассоциатов $\text{KOH(I)} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{KCN(II)} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и структура переходного состояния внутрисферной реакции обмена ($\text{I} \leftrightarrow \text{II}$)

Обозначение атомов Н опущено. Цифры показывают длины связей в Å

Исследование механизма реакции внутрисферного обмена ($\text{I} \rightarrow \text{II}$) и локализация переходного состояния, связывающего два стационарных состояния ассоциатов с участием соединений (I) и (II) (при $n = 3$, рис. 2), показали, что структура переходного состояния отвечает плоскотригональному состоянию, а энергия активации этого процесса составляет 186,7 кДж/моль. Полученные данные указывают на высокую вероятность реализации подобных перегруппировок. В то же время велика и вероятность распада полигидратированного ассоциата с участием соединения (II) на два фрагмента. Согласно расчетам, деформация связи $\text{Au}-\text{C}$ в сторону ее увеличения на $0,5 \text{ \AA}$ в ассоциатах с участием соединений (I) и (II) (начиная с $n = 4$) приводит к повышению полной энергии систем на 230 и 260 кДж/моль соответственно.

Аналогичная деформация $\text{Au}-\text{O}$ -связи обуславливает повышение энергии только на 70 кДж/моль. Если при деформации связи $\text{Au}-\text{CN}$ не наблюдается существенного зарядового перераспределения в соединениях (I) и (II), то деформация связи $\text{Au}-\text{OH}$ инициирует значительный электронный перенос с

AuCN на OH -фрагмент соединения (II) ($\Delta q = -0,35$). Крайне низкая прочность связи $\text{Au}-\text{O}$ (при $n > 3$) объясняет трудность экспериментального обнаружения соединения (II) и указывает на легкость его экзотермического разложения:



Распад соединения (II) приводит к уменьшению ковалентных размеров десорбируемой молекулы, что инициирует активизацию пор сорбентов, а результатом взаимодействия сольватированных гидроксил-анионов с карбокатионными центрами активных поверхностей сорбента становится понижение активационных параметров процесса десорбции [2].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках квантово-химической модели исследован процесс формирования полигидратного окружения в бимолекулярной системе (дицианоаурат—гидроксид калия). Постепенное насыщение ближнесферного сольватного окружения бимоле-

кулярной системы молекулами воды инициирует низкоактивационное экзотермическое замещение цианогруппы в дицианоаурате на гидроксильную группу и образование (при участии трех или четырех молекул воды) устойчивой гидроксидцианоауратовой структуры. Ввод в ближнесферное окружение более 4 молекул воды приводит к вытеснению цианида калия за пределы ближнесферного полигидратного окружения, что инициирует диссоциацию связи Au—ОН с образованием гидратированного цианоаурата.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ёлшин В.В. // Обогащение руд. Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2000. С. 20.
2. Ёлшин В.В., Шагун В.А., Колодин А.А., Овсяков А.А. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2011. № 3. С. 13.
3. Frish M.J., Tracks G.W., Schlegel H.B. Gaussian-94. Revision. Ver. 3. Pittsburgh: Gaussian Inc., 1995.
4. Saldías C., Leiva A., Quezada C. et al. // Eur. Polym. J. 2011. Vol. 47, № 10. P. 1866.
5. Clare B.W., Kepert D.L., Thurgate S.M. // J. Mol. Struct. 2001. Vol. 540, № 1-3. P. 23.
6. Zaitsevskii A., Titov A.V., Rusakov A.A., van Wüllen C. // Chem. Phys. Lett. 2011. Vol. 508, № (4-6). P. 329.
7. Zanti G., Peeters D. // J. Phys. Chem. A. 2010. Vol. 114, № 38. P. 10345.
8. Pakiari A.H., Jamshidi Z. // Ibid. 2007. Vol. 111, № 20. P. 4391.
9. Battocchio C., Fratoddi I., Venditti I. et al. // Chem. Phys. 2011. Vol. 379, № 1-3. P. 92.
10. Миняев Р.М. // Успехи химии. 1994. Т. 63. С. 939 [Russ. Chem. Rev. 1994. Т. 63. P. 883 (Engl. Transl.)].
11. Dewar M.J., Thiel W.B.A. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. Vol. 99, № 4. P. 899.
12. Dewar M.J., Grady G.L. // Organometallics. 1985. № 4. P. 1964.
13. Кларк Т. Компьютерная химия. М.: Мир, 1990
14. Паддефат Р. Химия золота. М.: Мир, 1982.

УДК 669.2/658.8

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЦВЕТНЫХ И БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ЭЛЕКТРОННОГО ЛОМА: ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ И СТРАТЕГИЯ ЦЕНООБРАЗОВАНИЯ

© 2013 г. Л.С. Стрижко, Ю.Ю. Костюхин, Г.В. Кружкова, Е.А. Иванова

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Предложена технологическая схема для комплексного дифференцированного извлечения благородных и цветных металлов из многокомпонентного электронного лома с целью улучшения экономического состояния предприятия вторичной металлургии. Представлены преимущества новой технологии и результаты извлечения. Приведены показатели прибыли, получаемые в результате внедрения технологии, с учетом снижения себестоимости золота как основного продукта при попутном извлечении других ценных компонентов. Рассчитан коэффициент эффективности комплексного извлечения цветных и благородных металлов по формуле: $K = \text{Доход} / \text{Затраты}$. Проанализировано влияние на прибыль увеличения закупочных цен. Установлено, что уменьшение прибыли на 1 т лома при повышении закупочной цены до 100 % за содержание драгоценных металлов по курсу Центрального банка РФ составило от 0,01 до 0,05 %. Следовательно, существует возможность значительного роста закупочной цены на сырье по сравнению с равновесными ценами рынка. Исследова-

Стрижко Л.С. – докт. техн. наук, профессор кафедры цветных металлов и золота МИСиС (119049, г. Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4). Тел.: (495) 237-36-33. E-mail: sls_2007.47@mail.ru.

Костюхин Ю.Ю. – канд. экон. наук, профессор кафедры промышленного менеджмента МИСиС. E-mail: Kostuhinyury@mail.ru.

Кружкова Г.В. – ст. препод. кафедры инженерной кибернетики МИСиС. Тел.: (495) 236-25-35. E-mail: galkruzhkova@mail.ru.

Иванова Е.А. – магистр кафедры цветных металлов и золота МИСиС. E-mail: nottrelenok@gmail.com.