

УДК 544.4.032.7

## КИНЕТИКА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО РАСТВОРЕНИЯ ЗОЛОТА В СМЕСИ ТИОЦИАНАТА И ТИОМОЧЕВИНЫ

Ю.В. Чурсанов, В.И. Луцк, А.В. Старовойтов,  
Ю.М. Поташников

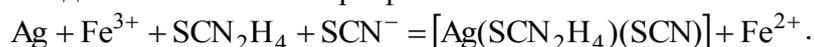
Тверской государственный технический университет  
*Кафедра химии*

Методом вращающегося диска изучено растворение золота в присутствии окислителя – сульфата железа(III) и смеси лигандов – тиоцианата калия и тиомочевина. Образование разнолигандного комплекса золота оказывает синергетический эффект на скорость растворения, на поверхности твердой фазы обнаружены труднорастворимые продукты реакции. Кинетические параметры процесса – величина энергии активации 21,6 кДж/моль и показатель степени по частоте вращения диска 0,23 – свидетельствуют о протекании процесса в переходном режиме, когда на скорость гетерофазной реакции оказывает тормозящее действие внешняя диффузия.

**Ключевые слова:** золото, тиомочевина, тиоцианат, сульфат железа(III), кинетика растворения, вращающийся диск.

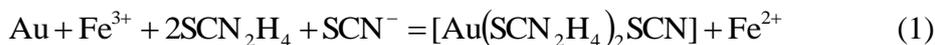
Цианирование остается преобладающим процессом гидрохимического выщелачивания золота благодаря своей простоте и экономичности, но из-за низкой скорости процесса, токсичности и проблем с экологией поиск растворителей альтернативных цианидам, остается актуальной задачей гидрометаллургии. Среди предложенных реагентов наиболее перспективны и относительно недороги системы с участием галогенидов, тиосульфата, тиомочевина, тиоцианатов [1 – 5]. Промышленное применение каждой из них ограничивается рядом проблем, которые возможно преодолеть путем более глубокого исследования физико-химических основ процессов и макрокинетики гетерофазных реакций.

Кинетика окисления золота в растворах тиоцианата изучена нами еще в 1993 г. [6]. В то же время были высказаны предположения о возможности ускорения процесса в смешанных (комбинированных) растворителях, которые были подтверждены для серебра (в системе тиоцианат-тиомочевина и тиоцианат-тиосульфат [7; 8]) и сульфида серебра (тиомочевина-тиоцианат [9]). Отмечен синергетический эффект применения смешанных реагентов за счет образования более прочных разнолигандных комплексов серебра в соответствии со схемой



Аналогичный результат можно ожидать в этой системе при окислительном растворении золота.

В последнее время появились данные, посвященные растворению золота в кислых тиомочевинно–тиоцианатных растворах с ионом трехвалентного железа в качестве окислителя [10 – 12]. Сообщается об образовании разнолигандного комплекса и увеличении скорости растворения золота в тиоцианатном растворе при добавлении небольшого количества тиомочевинны.



Настоящая статья посвящена изучению кинетики реакции окислительного растворения золота в смеси тиоцианата и тиомочевинны. Цель работы – определение основных кинетических параметров процесса, изучение промежуточных продуктов, уточнение возможных технологических условий промышленного применения реагентов.

### Экспериментальная часть

Для определения скорости гетерофазной реакции растворения золота использовали методику вращающегося диска [13]. Золотой диск (диаметром 25 мм) перед каждым опытом тщательно выравнивали и полировали, поверхность промывали, добиваясь полной смачиваемости. В опытах использовали свежеприготовленные водные растворы реагентов заданной концентрации, серную кислоту как регулятор рН и сульфат трехвалентного железа как окислитель, объем термостатированного реактора составлял 200 мл. Условия большинства экспериментов: концентрация  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 0,05 М, концентрация иона Fe(III) – 0,05 М, температура = 298 К, частота вращения диска  $\omega = 10 \text{ с}^{-1}$ .

Скорость реакции (моль  $\text{дм}^{-2} \text{ с}^{-1}$ ) определяли по количеству золота, перешедшего в раствор

$$w = \frac{dC_{\text{Au}}}{d\tau} \times \frac{V}{S},$$

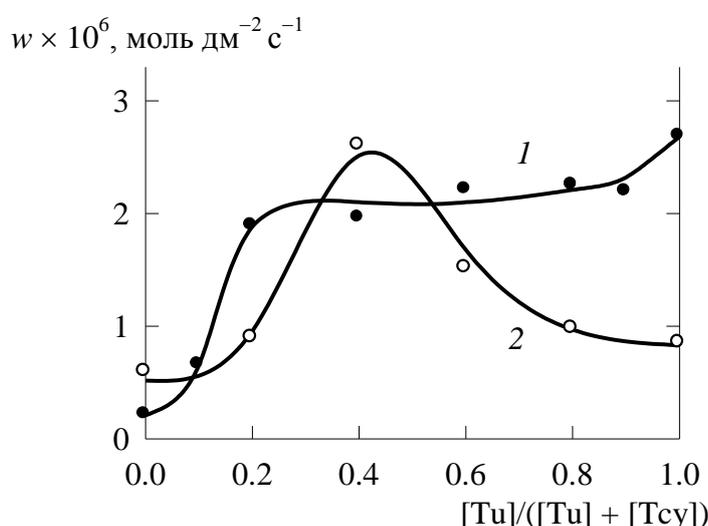
где  $C_{\text{Au}}$  – концентрация золота, моль/ $\text{дм}^3$ ;  $\tau$  – время, с;  $V$  – объем реактора,  $\text{дм}^3$ ;  $S$  – площадь диска,  $\text{дм}^2$ . Пробы раствора отбирали из реактора через определенные промежутки времени, разрушали тиоцианаты и тиомочевину нагреванием с царской водкой и выделяли золото соосаждением с теллуrom. Концентрацию металла измеряли методом атомно-абсорбционной спектроскопии («Спираль 17» с электротермической атомизацией на вольфрамовом атомизаторе) [14]. Для анализа промежуточных продуктов реакции, образующихся на поверхности образца, использовали рентгеновскую фотоэлектронную и ИК спектроскопию. Спектры РФЭС регистрировали на приборе ЭС-2403, ИК – IR-Prestige-21 Shimadzu.

### Обсуждение результатов

Переход золота в раствор в системе тиоцианат–тиомочевина является результатом вклада трех параллельных реакций. Одновременно с образованием разнолигандного (1) протекают реакции образования однолигандных комплексов:



Относительное количество продуктов, образующихся в реакциях (1) – (3), определяется концентрацией реагентов. На рис. 1 приведена зависимость скорости растворения золота от мольной доли тиомочевины в изомолярной смеси тиоцианат калия (**Тсу**) – тиомочевина (**Ту**). Для сравнения дана аналогичная кривая для серебра в схожих условиях.



Р и с . 1. Влияние мольной доли тиомочевины на скорость растворения золота и серебра в системе тиомочевина–тиоцианат–Fe(III);  
1 – золото при  $[\text{Tu}] + [\text{Tcy}] = 0,5 \text{ М}$  и  $[\text{Fe}^{3+}] = 0,05 \text{ М}$ ; 2 – серебро при  $[\text{Tu}] + [\text{Tcy}] = 0,25 \text{ М}$  и  $[\text{Fe}^{3+}] = 0,01 \text{ М}$

В изомолярной по концентрациям обоих лигандов серии опытов максимум скорости растворения должен находиться вблизи точки, при которой отношение их концентраций равно отношению стехиометрических коэффициентов реакции (если образуется только один разнолигандный комплекс (1), а скорость растворения лимитирована поступлением его в объем раствора) [8; 9]. В отличие от серебра для золота отсутствует четко выраженный максимум, в присутствии двух лигандов. Для обеих систем прослеживается значительное увеличение скорости по сравнению с их простой суммой.

Влияние концентрации окислителя на скорость растворения представлено на рис. 2. Измерения проводились при барботировании азота для удаления растворенного кислорода. В интервале 0,001 – 0,01 М наблюдается третий порядок скорости по концентрации –  $[\text{Fe}^{3+}]^{3,2}$ . Дальнейшее увеличение концентрации Fe(III) ведет к незначительному увеличению скорости –  $[\text{Fe}^{3+}]^{0,19}$ .

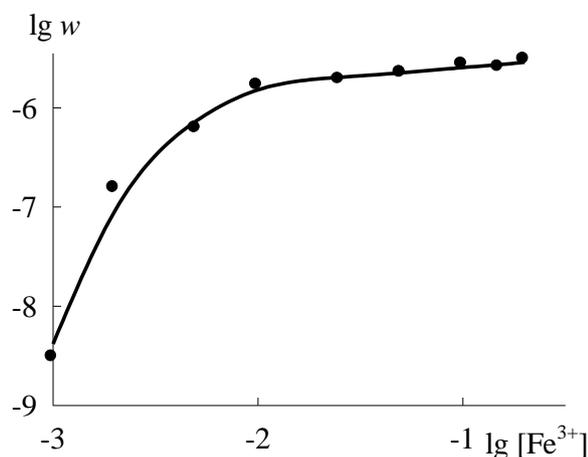
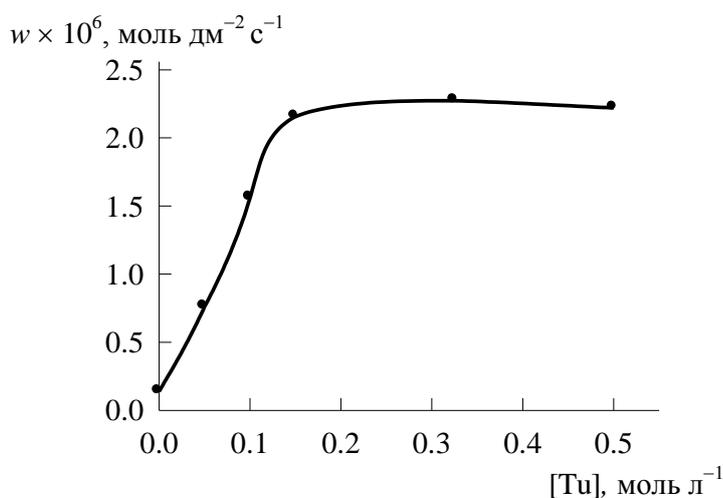


Рис. 2. Зависимость скорости растворения золота ( $w$ , моль·дм<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>) от концентрации окислителя;  $[\text{Tu}] = 0,3 \text{ М}$ ,  $[\text{Tcy}] = 0,2 \text{ М}$

На рис. 3 приведена зависимость скорости растворения от концентрации тиомочевины при фиксированной концентрации тиоцианата. Наблюдается первый порядок скорости по концентрации в интервале 0,001 – 0,2 М и нулевой порядок для более высоких концентраций. Характер зависимости обычный для систем с участием нескольких реагентов: для каждого существует предельная концентрация, выше которой скорость перестает увеличиваться. Для диффузионных режимов это объясняется условиями динамического равновесия у поверхности, в кинетическом – преимущественной адсорбцией одного из реагентов [15].

Влияние концентрации тиоцианата на скорость растворения золота показано на рис. 4. При добавлении тиоцианата скорость растворения падает до концентрации  $[\text{Tcy}] = 0,05 \text{ М}$ , после чего следует увеличение, а затем относительная стабилизация. Это может быть объяснено образованием труднорастворимых промежуточных продуктов реакции, тормозящих процесс (пассивация). При дальнейшем увеличении концентрации блокирующая пленка растворяется за счет образования более прочного разнолигандного комплекса. Пленка обнаруживается визуально на поверхности полированного золотого диска. В спектрах РФЭС присутствуют пики, соответствующие  $4f \ 7/2$

электронам золота, а также  $2p$  электронам различных соединений серы – продуктов окисления тиомочевинны: серы  $E_{\text{св}} = 164,1$ ; дисульфидов – 162,6, моносульфидов – 161,4 эВ. В ИК спектрах диффузного отражения пленки присутствуют пики валентных колебаний группы CN  $2054 \text{ см}^{-1}$ , отнесенные к тиоцианатам, не связанным с металлом через серу. Это может быть внешнесферный ион монолигандного комплекса  $[\text{Au}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_2]\text{SCN}$ , так как для координированного золотом тиоцианата характерно волновое число  $2128 \text{ см}^{-1}$ . При повышении концентрации тиоцианат-ион координируется во внутреннюю сферу с образованием  $[\text{Au}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_2\text{SCN}]$ , что приводит к растворению пленки и росту скорости.



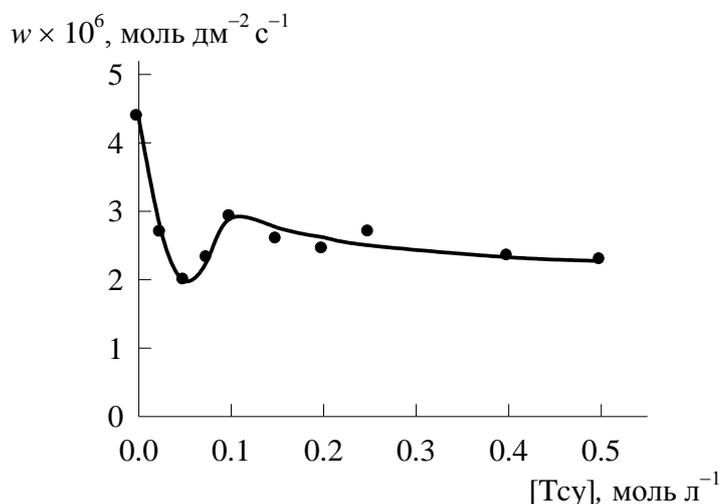
Р и с . 3. Зависимость скорости растворения золота от концентрации тиомочевинны;  $[\text{Tcy}] = 0,5 \text{ М}$

Для оценки гидродинамического режима изучены зависимость скорости перехода золота в раствор от частоты вращения диска в интервале  $1,6 - 25 \text{ с}^{-1}$  и температуры  $293 - 313 \text{ К}$ . Для внешнедиффузионного режима показатель степени по частоте вращения диска должен составлять 0,5. Нами получено значение 0,23, свидетельствующее о протекании суммарного процесса в смешанном режиме, когда скорости кинетической и диффузионных стадий сравнимы по величине. Характер лимитирующей стадии подтверждает экспериментальная энергия активации  $21,6 \pm 5,6 \text{ кДж/моль}$ , что значительно ниже величин, характерных для кинетического режима.

Предложена математическая модель, адекватно описывающая зависимость скорости реакции от концентрации реагентов, при  $[\text{Tu}] = 0,05 - 0,25 \text{ М}$ ,  $[\text{Tcy}] = 0,25 - 0,5 \text{ М}$ , частоте вращения диска  $\omega = 1,6 - 25 \text{ с}^{-1}$ , коэффициент детерминации  $R^2 = 0,8382$ :

$$w = 9,6 \times 10^{-6} [\text{Tu}]^{0,76} [\text{Tcy}]^{0,82} \omega^{0,23} \quad (4)$$

Расчет параметров модели проведен с помощью надстройки табличного процессора MS Excel «Solver», размерность константы – моль<sup>-0,6</sup> дм<sup>2,8</sup> с<sup>-0,8</sup>.



Р и с . 4. Зависимость скорости растворения золота от концентрации тиоцианата калия; [Tu] = 0,325 М

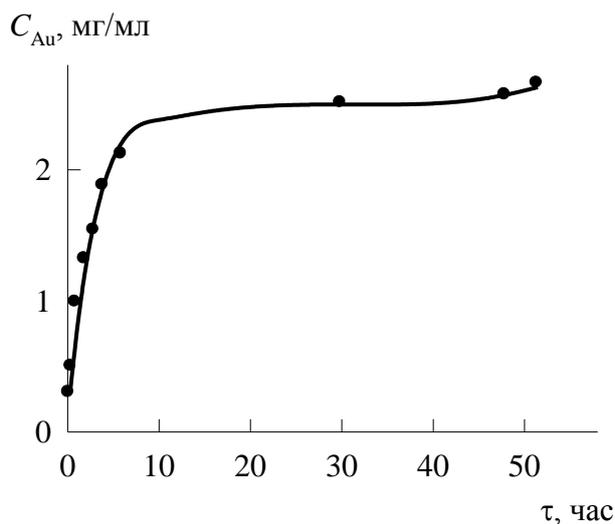
Сравнение кинетических параметров процессов растворения золота в различных системах (таблица) свидетельствует о росте скорости реакции на поверхности твердой фазы при образовании смешанного по лигандам комплекса, при этом существенно снижается экспериментальная энергия активации.

Кинетические параметры процесса растворения золота при образовании однородных и смешанных комплексов тиоцианата–тиомочевины, окислитель ионы железа(III)

Лиганды	$k \times 10^6$	$E_{\text{акт}}$ , кДж/моль	Режим
SCN <sup>-</sup> [6]	0,0263	62,4	Кинетический
SCN <sup>-</sup> + SCN <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	9,64	21,6	Смешанный
SCN <sub>2</sub> H <sub>4</sub> [4]	0,597	58,1	Кинетический

Для определения растворимости и моделирования процесса растворения рудного золота изучено взаимодействие мелкодисперсного металла (99,99 %), полученного восстановлением золотохлористоводородной кислоты солянокислым гидразином.

Навеску массой 0,5 г обрабатывали при перемешивании в 100 мл раствора с концентрацией  $[Tu] = 0,15 \text{ M}$ ,  $[Tcy] = 0,5 \text{ M}$ ,  $[Fe^{3+}] = 0,05 \text{ M}$  и температуре  $= 297 \text{ K}$ . В процессе растворения наблюдается частичная деструкция тиомочевины с выделением серы, однако наличие тиоцианата нивелирует негативное влияние этого процесса на скорость. Кинетическая кривая приведена на рис. 5, достигнутая концентрация Au – 2,6 мг/мл подтверждает стабильность и высокую растворимость комплекса.



Р и с . 5. Растворение дисперсного золота в системе тиомочевина–тиоцианат–Fe(III);  $[Tu] = 0,15 \text{ M}$ ,  $[Tcy] = 0,5 \text{ M}$ .  $[Fe^{3+}] = 0,05 \text{ M}$ ;  $T = 297 \text{ K}$

Полученные в данной работе кинетические характеристики свидетельствуют о влиянии процесса образования смешанного комплекса на протекание реакции на границе фаз. Отмечено влияние промежуточных твердых продуктов реакции, которые оказывают тормозящее действие на протекание процесса при концентрациях  $[Tcy] < 0,05 \text{ M}$ . Растворение протекает в смешанном гидродинамическом режиме, что подтверждает зависимость от частоты вращения диска в степени 0,23 и экспериментальная энергия активации  $21,6 \pm 5,6 \text{ кДж/моль}$ . Технологические преимущества изученной системы – низкая токсичность, высокая скорость растворения, возможность регенерации реагентов после цементации золота.

#### Список литературы

1. Hilson Gavin, Monhemius A.J.. // Journal of Cleaner Production. 2006. V. 14. № 12–13. P. 1158–1167.

2. Кучное выщелачивание благородных металлов / под ред. М.И. Фазлуллина. М.: Издательство Академии горных наук, 2001. – 647 с.
3. Aylmore M.G., Muir D.M.. // Minerals Engineering. 2001. V. 14. № 2. P. 135–174.
4. Li Jinshan, Miller Jan D.. // Hydrometallurgy. 2007. V. 89. № 3–4. P. 279–288.
5. Li Jinshan, M. Sadegh Safarzadeh et al. // Hydrometallurgy. 2012. V. 113–114. P. 10–18.
6. Чурсанов Ю.В., Гамаюнова Е.Ю., Каковский И.А. // Изв. АН СССР. Металлы. 1993. № 4. С. 54–58.
7. Поташников Ю.М., Каковский И.А., Чурсанов Ю.В. Исследование процесса растворения серебра в роданистых растворах // Изв. АН СССР. Металлы. 1985. № 6. С. 39–45.
8. Чурсанов Ю.В., Поташников Ю.М., Горцевич С.Л. // ЖФХ. 2007. Т. 81. №1, С. 1–3.
9. Поташников Ю.М., Чурсанов Ю.В., Горцевич С.Л. // ЖФХ. 2000. Т. 74. № 9. С. 1593–1596.
10. Yang Xiyun, Moats Michael S., Miller Jan D.. // Electrochimica Acta. 2010. V. 55. №. 11. P. 3643–3649.
11. Yang Xiyun, Moats Michael S., Miller Jan D., et al. // Hydrometallurgy. 2011. V. 106. №. 1–2. P. 58–63.
12. Zhang Jiantao, Shen Shaobo, Cheng Yao et al. // Hydrometallurgy. 2014. V. 144–145. P. 114–123.
13. Каковский И.А., Поташников Ю.М. Кинетика процессов растворения. М.: Metallurgizdat, 1975. 224 с.
14. Чурсанов Ю.В., Старовойтов А.В. // Вестник ТвГУ. Серия: «Химия». 2013. № 15. С. 18–24.
15. Вольдман Г.М., Зеликман А.Н. Теория гидрометаллургических процессов. М.: Интермет инжиниринг, 2003. 464 с.

## THE KINETICS OF THE GOLD OXIDATIVE DISSOLUTION BY THIOUREA-THIOCYANATE SYSTEM

**Y.V. Chursanov, V.I. Lutsik, S.A. Starovoytov, Y.M. Potashnikov**

Tver Technical University  
Department of chemistry

The dissolution of gold in thiourea-thiocyanate solutions has been studied by the rotating-disc technique using ferric sulfate as oxidant. The mixed solution has significant synergy on the dissolution rate in compare with individual systems. The synergistic effect was attributed to the formation of a mixed ligand complex. It is found, that gold dissolution is a mixed-control process (apparent activation energy is 21.6 kJ/mol; dissolution rate is found to be 0.23 order with respect to disc rotation speed) where mass transfer control from surface is present.

**Keywords:** *gold leaching, thiourea, thiocyanate, ferric sulfate, synergistic effect, rotating disc, dissolution kinetics.*

*Об авторах:*

ЧУРСАНОВ Юрий Валентинович – кандидат химических наук, доцент, кафедра химии Тверского государственного технического университета, e-mail: Yury.Chursanov@yandex.ru

ЛУЦИК Владимир Иванович – доктор химических наук, профессор, кафедра химии Тверского государственного технического университета, e-mail: vlutsik@list.ru

СТАРОВОЙТОВ Анатолий Владимирович – аспирант, кафедра химии Тверского государственного технического университета, e-mail: hoplit7@yandex.ru

ПОТАШНИКОВ Юрий Моисеевич – доктор химических наук, профессор, кафедра химии Тверского государственного технического университета, e-mail: Potashnikov.Yurmp@yandex.ru