

УДК 544.421.032.76

ВЛИЯНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ СМЕШАННОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА КИНЕТИКУ РАСТВОРЕНИЯ ЗОЛОТА

А.В. Старовойтов, Ю.В. Чурсанов, В.И. Луцик, Ю.А. Красильникова

Тверской государственной технической университет, г. Тверь

Методом вращающегося диска изучено растворение золота в присутствии окислителя и смеси разнородных лигандообразующих реагентов. Исследованы кинетические закономерности растворения золота в водных системах тиомочевина – тиоцианат, тиомочевина – тиосульфат и тиосульфат – тиоцианат. Рассмотрено влияние образования смешаннолигандных комплексов золота на скорость растворения металла. Исследована зависимость скорости от соотношения концентраций лигандов и природы окислителя. Установлена следующая взаимосвязь: использование разнородных лигандообразующих реагентов – более высокая термодинамическая устойчивость образующихся гетеролигандных комплексов золота (относительно гомолигандных) – синергетическое увеличение скорости растворения золота.

Ключевые слова: золото, тиомочевина, тиоцианат, тиосульфат, синергетический эффект, гетеролигандный комплекс, кинетика растворения, вращающийся диск.

DOI: 10.26456/vtchem9

Цианирование в гидрометаллургии золота является преобладающим процессом более века. Основные преимущества цианидов – низкая стоимость, высокая стабильность, относительно простая химия и хорошая адсорбция цианидных комплексов на наиболее распространенном сорбенте, активированном угле. Недостатки метода – низкая скорость, неэффективность по отношению к медь- и углеродсодержащим рудам, а главное – высокая токсичность.

В настоящее время наиболее перспективные, обладающие относительной экологичностью, альтернативные реагенты это – тиомочевина, тиосульфат и тиоцианат. Однако, обладая лучшими показателями в отдельных аспектах, по суммарному показателю экологичность – экономичность – эффективность ни один из них не способен конкурировать с цианидами. Использование смеси лигандообразующих соединений дает возможность улучшить конкурентоспособность альтернативных реагентов за счет образования

гетеролигандных комплексов золота, характеризующихся синергетическим увеличением скорости растворения золота [1–3].

Настоящая статья посвящена исследованию кинетики процесса окислительного растворения золота в водных системах, способных образовывать гетеролигандные комплексы золота: тиомочевина – тиоцианат калия, окислитель – соли железа(III) (**Tu-Tcy-Fe(III)**); тиомочевина – тиоцианат калия, окислитель – соли меди(II) (**Tu-Tcy-Cu(II)**); тиосульфат натрия – тиоцианат калия, окислитель – аммиачный комплекс меди(II) (**Ts-Tcy-[Cu(NH₃)₄]²⁺**) и тиомочевина – тиосульфат натрия, окислитель – комплекс ионов железа(III) с этилендиаминтетраацетатом (**Tu-Ts-Fe(III)ЭДТА**).

Экспериментальная часть

Для определения кинетических закономерностей процесса растворения использован метод вращающегося диска. Образец золота (чистота – 99.9%) представляет собой таблетку диаметром 25 мм, вклеенную во фторопластовую оправку. Перед каждым опытом поверхность диска тщательно выравнивали и полировали [4]. В опытах использовали свежеприготовленные водные растворы.

Скорость реакции (W , моль/(дм²·с) определяли по количеству золота, перешедшего в раствор:

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

где C_{Au} – концентрация золота, моль/дм³; τ – продолжительность опыта, с; V – объем реактора, дм³; S – площадь диска, дм².

Пробы раствора отбирали из реактора через определенные промежутки времени, в ходе анализа разрушали комплексы золота нагреванием с царской водкой на песчаной бане и выделяли золото соосаждением с теллуrom. Количественное определение золота осуществляли методом атомно-абсорбционной спектроскопии («Спираль 17» с электротермической атомизацией на вольфрамовом атомизаторе) [5].

Результаты и их обсуждение

Для подтверждения роли гетеролигандных комплексов в увеличении скорости растворения золота построена изомолярная кривая. Изомолярная кривая характеризуется тем, что при постоянной суммарной концентрации лигандообразующих реагентов ($L_1 + L_2 = \text{const}$) изменяется соотношение мольных долей этих лигандообразующих реагентов.

На рис. 1 представлены изомолярные кривые процесса растворения золота в различных системах. Для всех кривых условия проведения эксперимента идентичны: суммарная концентрация

лигандов – 0.50 М; концентрация окислителя – 0.01 М; частота вращения диска – 10 с⁻¹; температура – 25 °С.

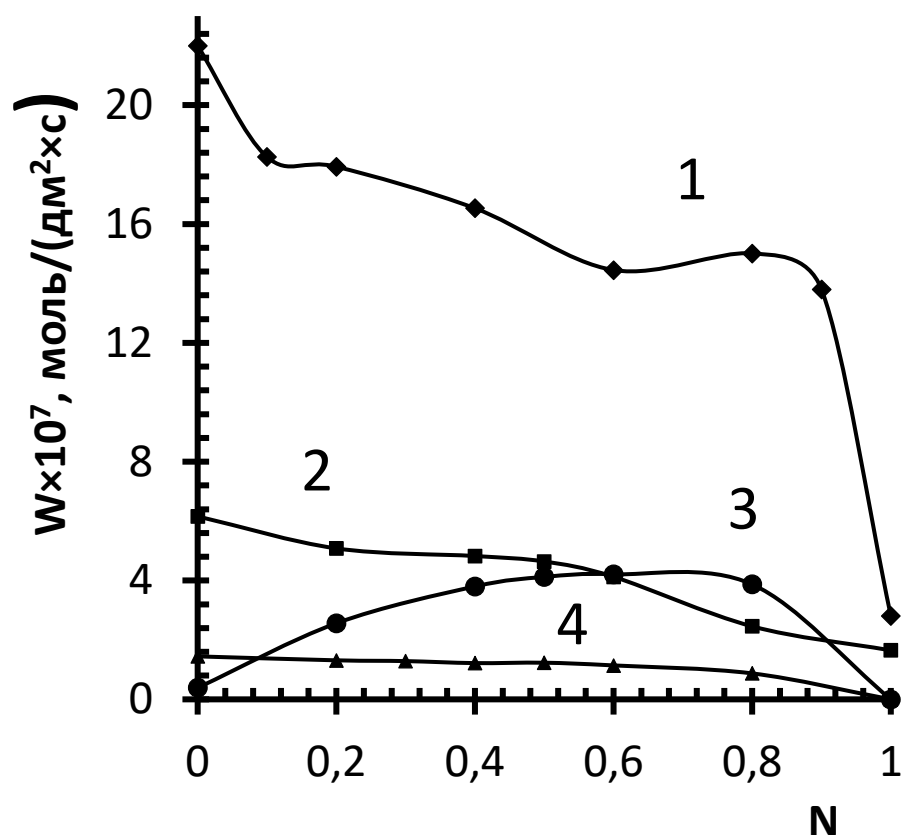
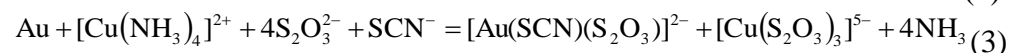
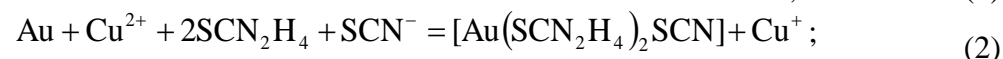
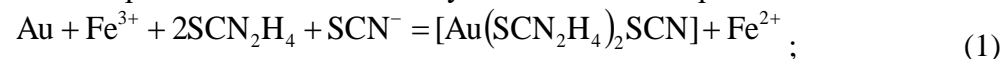
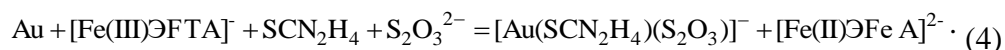


Рис. 1. Зависимость скорости растворения золота от мольной доли второго реагента в изомолярной смеси $L_1 + L_2 = 0.5$ М: 1 – Tu-Tcy-Fe(III); 2 – Tu-Tcy-Cu(II); 3 – Tu-Ts-FeЭДТА; 4 – Ts-Tcy-[Cu(NH₃)₄]²⁺

Для всех систем прослеживается увеличение скорости растворения золота по сравнению с их простой суммой (отклонение от линейности), что говорит о роли гетеролигандных комплексов. Максимальное значение скорости растворения отмечено для системы Tu-Tcy с ионами железа(III) в качестве окислителя. По данным [1], в этой системе образуется гетеролигандный комплекс $[Au(SCN_2H_4)_2SCN]$.

Образование смешаннолигандных комплексов при окислении золота представлено соответствующими схемами реакций:





Процесс перехода золота в раствор в изученных системах может быть представлен как сумма трех параллельных реакций: образования двух гомолигандных комплексов ($\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$, $\text{Au}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2^+$, $\text{Au}(\text{SCN})_4^-$) и гетеролигандного комплекса. На основе полученных экспериментальных данных (рис. 1) предложена математическая модель процесса окислительного растворения золота, описываемая уравнением

$$W = k_1[L_1]^n + k_2[L_2]^m + k_3[L_1]^n[L_2]^m,$$

где $[L]$ – концентрация соответствующего лиганда; k_1 , k_2 – константы скорости реакции образования гомолигандных комплексов золота; k_3 – константа скорости реакции образования гетеролигандного комплекса золота; n и m – экспериментальные порядки скоростей по концентрации.

Данная модель описывает кинетику растворения золота в изомолярной серии при постоянной концентрации окислителя 0.01 М, температуре 298 К и частоте вращения диска 10 с^{-1} . В табл.1 приведены оценки величин констант и порядков реакции по концентрации. Значения констант и порядков реакции рассчитаны методом нелинейной аппроксимации по алгоритму Левенберга–Марквардта (встроенная функция ПО для анализа и визуализации научных и статистических данных SigmaPlot). Величины констант свидетельствуют о существенном росте скорости реакции за счет образования гетеролигандных комплексов (k_3), что подтверждает их роль в процессе окисления золота.

Таблица 1
Кинетические характеристики процессов растворения
в изомолярных сериях

Система L_1 - L_2 -Окислитель	k_1	k_2	k_3	n	m
Tu-Tcy-Fe(III)	$3.35 \cdot 10^{-6}$	$6.37 \cdot 10^{-6}$	$1.72 \cdot 10^{-4}$	0.64	4.49
Tu-Tcy-Cu(II)	$2.34 \cdot 10^{-6}$	$6.83 \cdot 10^{-7}$	$6.46 \cdot 10^{-5}$	2.06	1.92
Tu-Ts-Fe(III)ЭДТА	$5.33 \cdot 10^{-8}$	$1.6 \cdot 10^{-10}$	$2.29 \cdot 10^{-6}$	0.47	0.82
Ts-Tcy- $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2.62 \cdot 10^{-7}$	$1.52 \cdot 10^{-11}$	$1.02 \cdot 10^{-6}$	0.87	1.34

Установлены основные кинетические параметры гетерофазной реакции растворения золота в Tu-Tcy-Fe(III), Tu-Ts-Fe(III)ЭДТА и Ts-Tcy- $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ смешанных системах. 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 К при концентрации лигандообразующих реагентов (L_1 и L_2)

равном 0.25 М, окислителя – 0.01 М (условия справедливы для всех трех систем).

Для системы Tu-Тсу-Fe(III) установлено, что макро механизм реакции определяется близостью скоростей химической и диффузионных стадий – режим смешанный (экспериментальная энергия активации – 21.6 кДж/моль; порядок реакции по частоте вращения диска – 0.23).

Оценка вклада диффузионной и кинетической составляющей скорости произведена на основе методики расчета этих потоков согласно уравнению Левича для смешанного режима [6]. Модифицированное уравнения Левича для смешанного режима имеет вид [7]:

$$\frac{1}{W} = \frac{1}{W_{кин}} + \frac{1}{W_{диф}} \cdot \frac{1}{n^{0.5}}, \quad (5)$$

где n – частота вращения диска. Значения $W_{кин}$ и $W_{диф}$ определены из графика в координатах $1/W - 1/n^{0.5}$ и при 298 К они равны 2.79×10^{-6} и 1.54×10^{-6} моль/(дм²·с), а при 313 К – 3.37×10^{-6} и 3.95×10^{-6} моль/(дм²·с) соответственно. Порядки величин диффузионного и кинетического потоков для отдельно взятой температуры близки, что характерно для смешанных режимов. Энергии активации для диффузионной и кинетической составляющих, рассчитанные из зависимости $\lg W - 1/T$ (данные рис. 2), составляют порядка 48,8 и 9,7 кДж/моль соответственно. Эти величины не характерны для типичных режимов, изучаемых методом вращающегося диска.

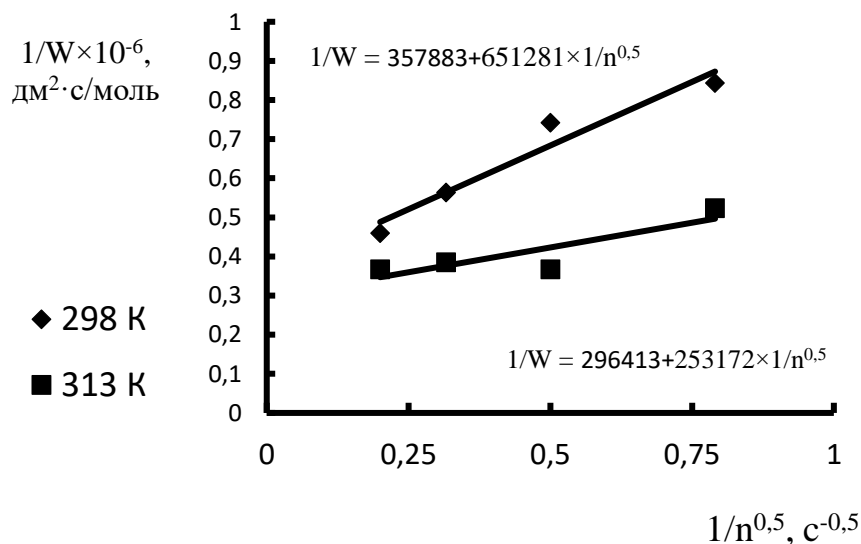


Рис. 2. Зависимость скорости растворения золота от частоты вращения диска при различных температурах: [Tu] = 0.25 М, [Тсу] = 0.25 М, [Fe³⁺] = 0.01 М

Если предположить, что скорость внешнедиффузионной стадии определяется поверхностной концентрацией комплексов золота, то экспериментальная энергия активации фактически отражает зависимость этой концентрации от температуры.

Низкое значение энергии активации второй составляющей позволяет утверждать, что лимитирует не кинетическая, а внутридиффузионная стадия. Следовательно, скорость суммарного процесса определяется отводом продуктов реакции от поверхности в объем раствора, осложненного внутренней диффузией (диффузией в порах пленки).

Определена лимитирующая стадия при растворении золота в системе $Tu-Ts-Fe(III)ЭДТА$. Экспериментальная энергия активации составляет 28.1 кДж/моль, порядок по частоте вращения диска – 0.35. Эти величины характерны для смешанного режима, но сравнение вклада диффузионной и кинетической составляющей скорости (уравнение 5) показывает большую разницу этих величин. Значения $W_{кин}$ и $W_{диф}$, полученные из графика в координатах $1/W - 1/n^{0.5}$ при температуре 298 К, составляют 1.12×10^{-6} и 1.84×10^{-7} моль/(дм²·с) соответственно. Диффузионная составляющая скорости почти на порядок меньше кинетической, следовательно режим диффузионный.

Для уточнения характера лимитирующей стадии произведен расчет диффузионного потока подводимых реагентов по формуле

$$j = 0,62 D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} C, \text{ где}$$

(концентрация $Fe(III)ЭДТА$ $C = 1.0 \times 10^{-5}$ моль/см³; $D = 4.67 \times 10^{-6}$ см²/с (использован коэффициент диффузии иона Fe^{3+}); кинематическая вязкость $\nu = 0.01$ см²/с, частота вращения диска 10 с⁻¹ или 62.8 рад/с) и составляет 2.96×10^{-6} моль/(дм²·с). Это значение почти на порядок выше экспериментальной скорости растворения (4.038×10^{-7} моль/(дм²·с)) при тех же условиях. Поскольку диффузионный поток лигандов еще выше (для тиомочевины 1.31×10^{-4} при 0.25 М), единственным процессом, тормозящим массообмен, является диффузия продуктов реакции от поверхности вращающегося диска. Образование более прочных гетеролигандных комплексов (по сравнению с монолигандными) и большая константа равновесия реакции окисления приводят к росту концентрации продуктов у поверхности и, следовательно, росту скорости диффузии металла в раствор.

Растворение золота в водном растворе системой $Ts-Tсу-[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ осуществляется в кинетическом гидродинамическом режиме. Экспериментальная энергия активации составляет 42.9 кДж/моль; порядок по частоте вращения диска – 0.13. Важно отметить роль аммиака, который снижает окислительную активность ионов

меди(II), следовательно, уменьшает деструкцию тиосульфат-ионов и тем самым увеличивает скорость растворения золота. Растворение золота проводили при концентрации аммиака 0.5 М. В монолигандной тиосульфатной системе зависимость скорости растворения золота от концентрации аммиака имеет максимум, после которого скорость растворения падает. Для смешанной системы Ts-Tcy после достижения максимума скорость почти не уменьшается.

Сравнение кинетических параметров процесса растворения золота в смешанной системе с наиболее похожими системами, основанными на индивидуальном реагенте (табл. 2), свидетельствует о снижении экспериментальной энергии активации при образовании гетеролигандного комплекса и увеличении скорости реакции растворения золота (рис. 1).

Т а б л и ц а 2

Сравнительные кинетические параметры процесса растворения золота при образовании гомолигандных и гетеролигандных комплексов золота

Система	Окислитель	$E_{акт}$, кДж/моль	Режим
Tu [8]	Fe(III)	58.1	Кин
Tu-Tcy [3]	Fe(III)	21.6	Смеш
Tcy [7]	Fe(III)	32.5	Смеш
Ts [9]	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	60.0	Кин
Ts-Tcy	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	42.9	Кин
Tu-Ts	Fe(III)ЭДТА	28.1	Диф

Полученные кинетические характеристики свидетельствуют о положительном влиянии процесса образования гетеролигандного комплекса и перспективности использования смешанных систем для окислительного растворения золота.

Список литературы

1. Xiyun Yang, Michael S. Moats et al. // Hydrometallurgy. 2011. V. 106, №. 1–2. P. 58–63.
2. Jinshan Li, M. Sadegh Safarzadeh et al. // Hydrometallurgy. 2012. V. 113–114. P. 10–18.
3. Чурсанов Ю.В., Луцик В.И., Старовойтов А.В. и др. // Вестн. Твер. гос. ун-та. Сер.:«Химия», 2015. № 2. С. 52–60.
4. Панченко Е.В., Скаков Ю.А., Кример Б.И. Лаборатория металлографии. М.: Металлургия, 1965. 440 с.
5. Чурсанов Ю.В., Старовойтов А.В. // Вестн. Твер. гос. ун-та. Сер.:«Химия», 2013. № 15. С. 18–24.
6. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматгиз, 1959. 699 с.

7. Чурсанов Ю.В., Гамаюнова Е.Ю, Каковский И.А. // Изв. АН СССР. Металлы. 1993. № 4. С. 54–58.
8. Li J., Miller Jan D. // Hydrometallurgy. 2007. V. 89. P. 279–288.
9. Breuer P.L., Jeffrey M.I. // Minerals Engineering. 2000. V. 13, №. 10–11. P. 1071–1081.

THE INFLUENCE OF FORMATION OF THE COMPLEXES WITH DIFFERENT SORTS OF LIGANDS ON THE KINETICS OF GOLD DISSOLUTION

A.V. Starovoytov, Y.V. Chursanov, V.I. Lutsik, Y.A. Krasilnikova

Tver State Technical University, Tver

The dissolution of gold in the presence of an oxidizer and a mixture of heterogeneous ligand-forming reagents was studied by the rotating disc technique. Kinetic regularities of dissolution in aqueous systems of thiourea-thiocyanate, thiourea-thiosulphate and thiosulfate-thiocyanate have been studied. It is considered the influence of the formation of mixed ligand gold complexes on the rate of metal dissolution. It is investigated the dependence of the velocity on the ratio of the concentrations of ligands and the nature of the oxidizer. The relationship is established: the use of heterogeneous ligand-forming reagents – higher thermodynamic stability of the heteroligand complexes of gold (relative to homoligand) – a synergetic increase in the dissolution rate of gold.

***Keywords:** gold, thiourea, thiocyanate, thiosulfate, synergistic effect, rotating disc, dissolution kinetics*

Об авторах:

СТАРОВОЙТОВ Анатолий Владимирович – аспирант, Тверской государственный технический университет, кафедра химии, e-mail: AVStarovoytov7@yandex.ru

ЧУРСАНОВ Юрий Валентинович – кандидат химических наук, доцент, Тверской государственный технический университет, кафедра химии, e-mail: Yury.Chursanov@yandex.ru

ЛУЦИК Владимир Иванович – доктор химических наук, профессор, Тверской государственный технический университет, кафедра химии, e-mail: vlutsik@list.ru

КРАСИЛЬНИКОВА Юлия Александровна – магистрант, Тверской государственный технический университет, кафедра химии, e-mail: obsidiana92@mail.ru

Поступила в редакцию 9 января 2018 г.