

## КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ ЗОЛОТА В СМЕШАННЫХ ТИОСУЛЬФАТ–ТИОЦИАНАТНЫХ РАСТВОРАХ

А.В. Старовойтов, Ю.В. Чурсанов, В.И. Луцки

Тверской государственной технической университет

*Кафедра химии*

Методом вращающегося диска исследованы кинетические закономерности окислительного растворения золота в водных растворах, содержащих тиосульфат натрия и тиоцианат калия. В качестве окислителя использовали аммиачный комплекс меди(II). Показано, что применение разнородных комплексантов сопровождается синергетическим увеличением скорости растворения, связанным с повышенной прочностью образующихся гетеролигандных комплексов. Изучено влияние гидродинамических условий на кинетику растворения: установлен кинетический режим процесса, экспериментальная энергия активации – 42.9 кДж/моль.

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

Цианирование в настоящее время является преобладающей технологией в гидрометаллургии золота. Тем не менее, ряд факторов, которые связаны, прежде всего, с высокой токсичностью цианида и неспособностью цианистых растворов к эффективному выщелачиванию золота из сложных руд, заставляет искать альтернативу цианированию. Одним из наиболее перспективных альтернативных реагентов является тиосульфат. Причины этого заключаются в достоинствах тиосульфатной технологии: низкая стоимость реагента; хорошая эффективность на углеродсодержащих рудах; возможность регенерации окислителя (аммиачного комплекса меди) кислородом воздуха; использование щелочной среды, что потребует минимальных изменений оборудования при замене цианидной технологии. Недостатками, которые не позволяют тиосульфат-ионам в полной мере конкурировать с цианидами, являются сравнимая с цианированием скорость растворения золота и довольно высокий уровень побочного расходования реагента.

Особое место среди разрабатываемых новых технологий извлечения золота занимают такие, в которых в выщелачивающем растворе находится два разнородных лигандообразующих реагента и окислитель. В таких гетеролигандных системах зачастую достигается

увеличение скорости растворения золота по сравнению с монолигандными за счет образования более устойчивых комплексов золота [1-3].

В данной работе изучена кинетика растворения золота в водных тиосульфат–тиоцианатных растворах. В качестве лигандов использовали ионы тиосульфата в виде натриевой соли (**Ts**) и ионы тиоцианата в виде калиевой соли (**Tcy**), а в качестве окислителя – аммиачный комплекс меди(II) ( $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ).

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Кинетических закономерностей процесса растворения золота исследовали методом вращающегося диска. Образец золота (чистота – 99.9%) в виде диска диаметром 25 мм, клеивали во фторопластовую оправку. Перед каждым опытом поверхность образца тщательно полировали. Техника подготовки и проведения опытов описана в [4].

Параметры большинства проведенных экспериментов следующие:  $[\text{Ts}] - 0.25 \text{ M}$ ;  $[\text{Tcy}] - 0.25 \text{ M}$ ; концентрация аммиачного комплекса меди(II) –  $0.01 \text{ M}$ ;  $[\text{NH}_3] - 0.5 \text{ M}$ , температура –  $298 \text{ K}$ ; частота вращения диска –  $10 \text{ c}^{-1}$ . Ниже при изменении в параметрах для конкретных экспериментов условия указаны дополнительно.

Скорость реакции ( $W$ , моль/(дм<sup>2</sup>·с) определяли по количеству золота перешедшего в раствор:

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

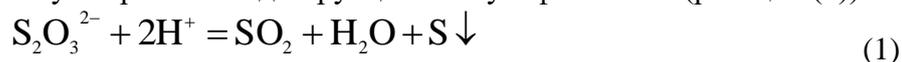
где  $C_{\text{Au}}$  – концентрация золота, моль/дм<sup>3</sup>;  $\tau$  – продолжительность опыта, с;  $V$  – объем реактора, дм<sup>3</sup>;  $S$  – площадь диска, дм<sup>2</sup>.

Пробы раствора отбирали из реактора через определенные промежутки времени. Для последующего анализа разрушали комплексы золота нагреванием проб раствора с добавлением царской водки на песчаной бане и выделяли золото соосаждением с теллуrom. Количественное определение золота проводили фотометрическим методом по поглощению комплекса золота с тиокетоном Михлера [5].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Важным компонентом, который оказывает существенное воздействие на скорость и полноту извлечения золота, является аммиак. Аммиак выполняет ряд взаимосвязанных функций:

– Придание водному раствору щелочной среды, которая препятствует протонной деструкции тиосульфат-ионов (реакция (1)).



– Комплексообразование с ионами меди(II). Известно, что тиосульфат-ионы обладают восстановительными свойствами и

окисляется ионами меди(II). Образование аммиачного комплекса меди  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  уменьшает окислительную активность этого иона и, следовательно, деструкцию тиосульфата. Уменьшение скорости деструкции обеспечивает снижение убыли концентрации тиосульфат-ионов в растворе и количества продуктов деструкции, которые могут пассивировать поверхность золота. Кроме того, образование аммиачного комплекса обеспечивает растворимость ионов меди в щелочной среде.

– Удаление с поверхности золота промежуточных продуктов взаимодействия, содержащих серу [6,7].

Исследована зависимость скорости растворения золота от концентрации аммиака. Представленная на рис. 1 кривая характеризуется переломом при концентрации менее 0.5 М. На начальном участке кривой порядок реакции по аммиаку равен 0.5, после излома с ростом концентрации скорость практически не изменяется (порядок реакции близок к нулю). На основании анализа рис. 1 для последующих экспериментов выбрана концентрация аммиака 0.5 М. Она создает достаточный избыток аммиака и обеспечивает высокую скорость реакции.

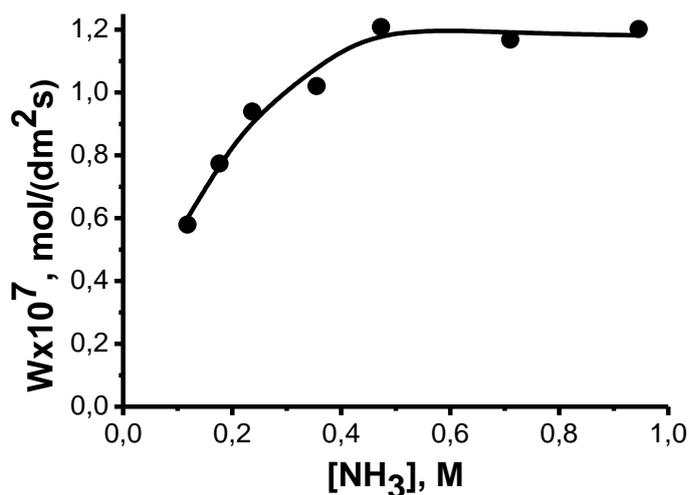
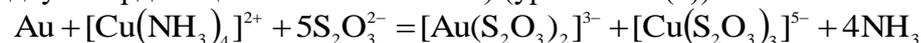


Рис. 1. Зависимость скорости растворения золота от концентрации аммиака  
 $[\text{Ts}] = 0.25 \text{ M}$ ;  $[\text{Tcy}] = 0.25 \text{ M}$ ;  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 0.01 \text{ M}$ ;  
 $T = 298 \text{ K}$ ;  $\omega = 10 \text{ c}^{-1}$

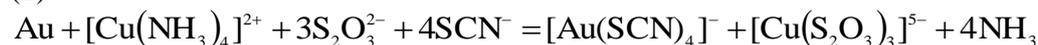
Для определения роли гетеролигандных комплексов в увеличении скорости растворения золота исследована изомолярная зависимость, представленная на рисунке рис. 2. Изомолярная кривая построена для условий, когда при постоянной суммарной концентрации

лигандообразующих реагентов ( $L_1 + L_2 = \text{const}$ ) изменяется соотношение мольных долей этих лигандообразующих реагентов.

Процесс перехода золота в раствор в изученных системах может быть представлен как сумма трех параллельных реакций: образование двух гомолигандных комплексов (уравнения (2) и (3)) и гетеролигандного комплекса (по нашему мнению, двухкоординационного комплекса) (уравнение (4)).



(2)



(3)



(4)

Более высокая прочность гетеролигандного комплекса способствует увеличению скорости растворения золота, что подтверждается характером изомолярной кривой (рис. 2).

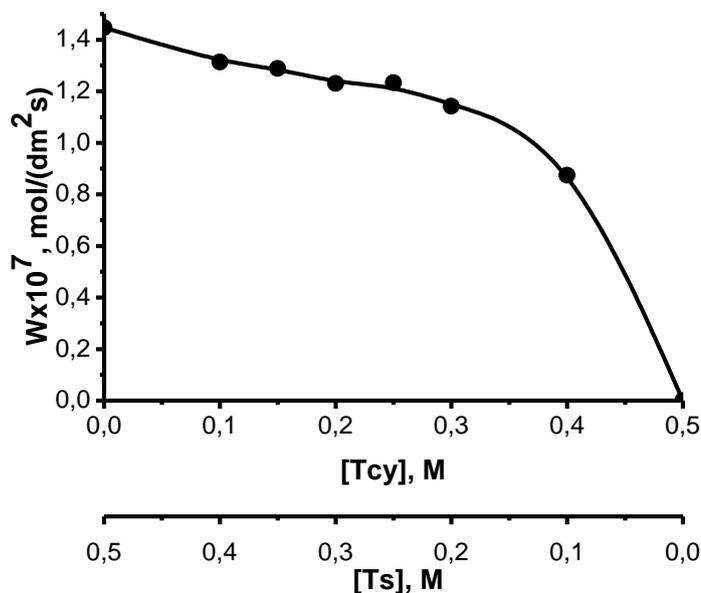


Рис. 2. Зависимость скорости растворения золота от молярного отношения концентраций тиосульфата и тиоцианата  
 $[\text{Ts}] + [\text{Tcy}] = 0.5 \text{ M}$ ;  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 0.01 \text{ M}$ ;  
 $[\text{NH}_3] = 0.5 \text{ M}$ ;  $T = 298 \text{ K}$ ;  $\omega = 10 \text{ c}^{-1}$

Используя основной постулат химической кинетики и величины скорости растворения золота в изомолярной серии (рис. 2), нами предложена математическая модель:

$$W = k_1 [\text{Ts}]^n + k_2 [\text{Tcy}]^m + k_3 [\text{Ts}]^q [\text{Tcy}]^r$$

где  $k_1$ ,  $k_2$  – константы скорости реакции образования гомолигандных тиосульфатного и тиоцианатного комплексов золота;  $k_3$  – константа скорости реакции образования гетеролигандного комплекса золота.

В результате получена математическая модель процесса:

$$W = 2.05 \times 10^{-7} [Ts]^{0.52} + 6.82 \times 10^{-7} [Ts]^{0.68} [Tcy]^{1.85}$$

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). Вклад в суммарную скорость реакции образования гомолигандного тиоцианатного комплекса ниже погрешности расчета, т.е.  $k_2 = 0$ . Влияние гетеролигандного комплекса подтверждает рассчитанная по модели величина константы скорости соответствующей реакции ( $6.82 \times 10^{-7}$ ), которая превышает скорость образования монолигандного комплекса.

Влияние концентрации окислителя на скорость растворения золота представлено на рис. 3. Как правило, при изучении воздействия окислителя на кинетику растворения осуществляется удаление растворенного кислорода воздуха из исследуемого раствора путем барботирования через него инертных газов (азот, аргон). В этой серии опытов изучение кинетики растворения проводили в присутствии растворенного кислорода воздуха. Отклонение от общепринятой технологии вызвано плохой воспроизводимостью результатов из-за высокой чувствительности системы к неодинаковой степени удаления кислорода воздуха из растворов.

Концентрацию окислителя  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$  изменяли в диапазоне значений 0.001 – 0.05 М при остальных условиях процесса,

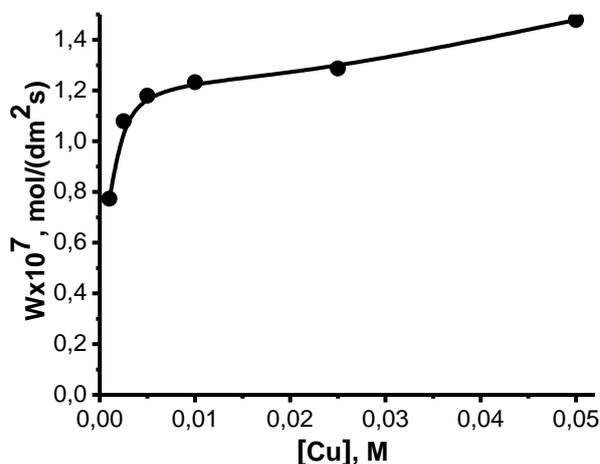


Рис. 3. Зависимость скорости растворения золота от концентрации ионов меди(II)  
 $[Ts] = 0.25 \text{ M}$ ;  $[Tcy] = 0.25 \text{ M}$ ;  $[NH_3] = 0.5 \text{ M}$ ;  
 $T = 298 \text{ K}$ ;  $\omega = 10 \text{ c}^{-1}$

оговоренных выше в описании методики эксперимента. При концентрации ионов меди(II) ниже 0.0025 М порядок по окислителю равен 0.36; а при  $Cu(II) > 0.0025 \text{ M}$  порядок снижается до 0.09.

Влияние концентрации лигандов на скорость растворения золота изучали в пределах от 0 до 0.5 М, фиксируя концентрацию второго реагента на уровне

0.25 М. Результаты приведены на рис. 4 и 5. Порядки по концентрации составляют  $[Ts]^{0.35}$  и  $[Tcy]^{0.09}$ .

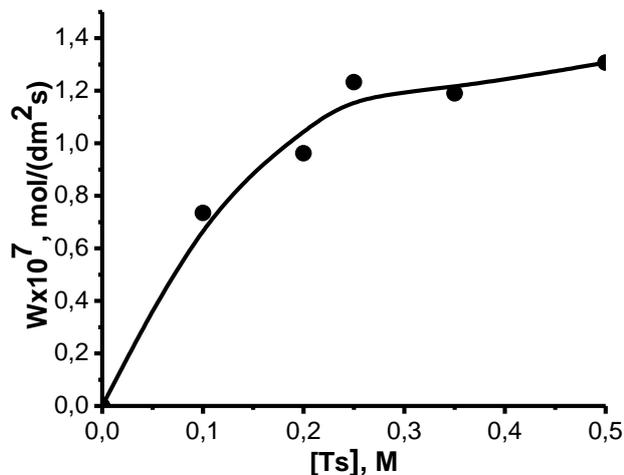


Рис. 4. Влияние концентрации тиосульфата на скорость растворения золота

$[Tcy] = 0.25 \text{ M}$ ;  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 0.01 \text{ M}$ ;  
 $[\text{NH}_3] = 0.5 \text{ M}$ ;  $T = 298 \text{ K}$ ;  $\omega = 10 \text{ c}^{-1}$

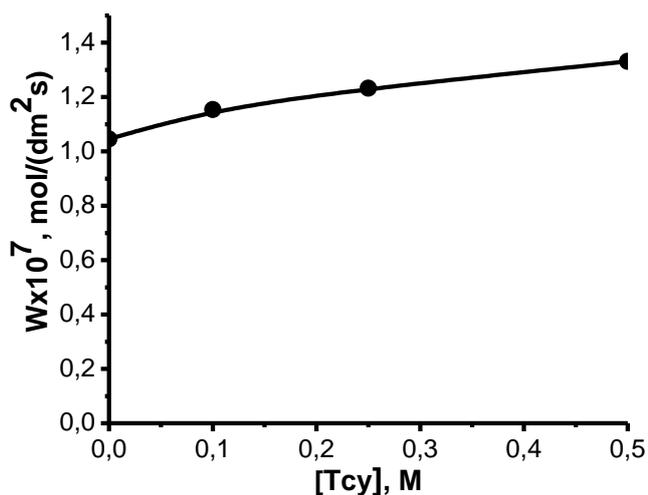


Рис. 5. Влияние концентрации тиоцианата на скорость растворения золота

$[Ts] = 0.25 \text{ M}$ ;  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 0.01 \text{ M}$ ;  
 $[\text{NH}_3] = 0.5 \text{ M}$ ;  $T = 298 \text{ K}$ ;  $\omega = 10 \text{ c}^{-1}$

Для выяснения лимитирующей стадии гетерофазного процесса рассчитана экспериментальная энергия активации и изучено влияние частоты вращения диска на скорость растворения. Экспериментальная энергия активации составляет 42.9 кДж/моль; порядок по частоте

вращения диска – 0.13. Эти величины характерны для кинетического режима, когда скорость лимитирована химической реакцией.

Сравнение кинетических параметров процесса растворения золота в смешанной тиосульфат–тиоцианатной системе с наиболее похожей гомолигандной тиосульфатной системой (таблица) свидетельствует о снижении экспериментальной энергии активации при образовании гетеролигандного комплекса.

Т а б л и ц а

Сравнительные кинетические параметры процесса растворения золота в системах, содержащих тиосульфат

Система	Окислитель	$E_{акт}$ , кДж/моль	Режим
Ts [8]	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	60.0	Кин
Ts* [9]	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	78.6	Кин
Ts-Tcy	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	42.9	Кин

\* данные по кинетике извлечения золота из электронного лома

Полученные кинетические характеристики свидетельствуют о положительном влиянии образования гетеролигандных комплексов и перспективности использования тиосульфат–тиоцианатных растворов для окислительного растворения золота.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yang X., Moats M.S., Miller J.D., Wang X., Shi X., Xu H. Thiourea–thiocyanate leaching system for gold // Hydrometallurgy. 2011. V. 106. №. 1–2. P. 58–63.
2. Чурсанов Ю.В., Луцик В.И., Старовойтов А.В., Поташников Ю.М. Кинетика окислительного растворения золота в смеси тиоцианата и тиомочевины // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. 2015. № 2. С. 52–60.
3. Чурсанов Ю.В., Поташников Ю.М., Горцевич С.Л. Кинетика окисления серебра кислородом в растворах, содержащих смеси тиоцианат–тиомочевина и тиоцианат–тиосульфат // Журнал физической химии. 2007. Т. 81. № 1. С. 1–3.
4. Панченко Е.В., Скаков Ю.А., Кример Б.И. Лаборатория металлографии. М.: Металлургия. 1965. 440 с.
5. Красильникова Ю.А., Чурсанов Ю.В., Старовойтов А.В., Луцик В.И. Фотометрическое определение золота с тиокетоном Михлера и предварительным выделением соосаждением с теллуром // Вестник ТвГУ. Серия Химия. 2016. № 3. С. 76–81.
6. Zhang S., Nikol M.J. An electrochemical study of the dissolution of gold in thiosulfate solutions. Part I: Alkaline solutions // Journal of Applied Electrochemistry. 2003. V. 33. P. 767–775.
7. Baron J.Y., Mirza J., Nicol E.A., Smith S.R., Leitch J.J., Choi Y., Lipkowski J. SERS and electrochemical studies of the gold–electrolyte interface under thiosulfate based leaching conditions // Electrochimica Acta. 2013. V. 111. №. 4. P. 390–399.

8. Breuer P.L., Jeffrey M.I. Thiosulfate leaching kinetics of gold in the presence of copper and ammonia // Minerals Engineering. 2000. V. 13. №. 10–11. P. 1071–1081.
9. Ha V.H., Lee J., Huynh T.H., Jeong J., Pandey B.D. Optimizing the thiosulfate leaching of gold from printed circuit boards of discarded mobile phone // Hydrometallurgy. 2014. V. 149. P. 118–126.

## THE DISSOLUTION KINETICS OF GOLD IN THIOSULFATE–THIOCYANATE SYSTEM

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

Tver State Technical University  
*Department of chemistry*

The kinetics of the oxidative dissolution of gold in aqueous solutions containing sodium thiosulfate and potassium thiocyanate has been studied by rotating disk technique. The ammonia complex of copper (II) has been used as an oxidizing agent. It is shown that the use of dissimilar complexants is accompanied by a synergistic increase in dissolution rate due to the increased strength of the heteroligand complexes formed. It is found, that gold dissolution is a chemically controlled process (apparent activation energy is 42.9 kJ/mol; the order by the disk rotation frequency is 0.13).

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

Об авторах:

СТАРОВОЙТОВ АНАТОЛИЙ ВЛАДИМИРОВИЧ – аспирант, кафедра химии Тверского государственного технического университета, e-mail: AVStarovoytov7@yandex.ru

ЧУРСАНОВ ЮРИЙ ВАЛЕНТИНОВИЧ – к.х.н., доцент, кафедра химии Тверского государственного технического университета, e-mail: Yury.Chursanov@yandex.ru

ЛУЦИК ВЛАДИМИР ИВАНОВИЧ – д.х.н., профессор, кафедра химии Тверского государственного технического университета, e-mail: vlutsik@list.ru

Поступила в редакцию 8 сентября 2018 г.