

На правах рукописи



СТАРОВОЙТОВ АНАТОЛИЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

**КИНЕТИКА ГЕТЕРОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЗОЛОТА В
ТИОКАРБАМИДНО-ТИОЦИАНАТНЫХ, ТИОКАРБАМИДНО-
ТИОСУЛЬФАТНЫХ И ТИОЦИАНАТНО-ТИОСУЛЬФАТНЫХ
РАСТВОРАХ**

02.00.04 – *физическая химия*

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Тверь – 2020

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Тверской государственный технический университет» на кафедре «Химия» (с 2019 года «Химия и технология полимеров»).

Научный

руководитель: доктор химических наук, профессор
Луцик Владимир Иванович

Официальные
оппоненты:

Конюхов Валерий Юрьевич

доктор химических наук, профессор
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (РХТУ), заведующий кафедрой физической химии

Смирнова Татьяна Ивановна

кандидат химических наук, доцент
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверская государственная сельскохозяйственная академия» (ТГСХА), доцент кафедры агрохимии и земледелия

Ведущая

организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский политехнический университет»

Защита состоится *18 июня 2020 г.* в 14 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.263.02 при ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» по адресу: 170002, г. Тверь, Садовый пер., 35, ауд.226.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» по адресу: 170100, Тверь, ул. Трехсвятская, 16/31 и на сайте ФГБОУ ВО «Тверского государственного университета» <http://dissertations.tversu.ru/>

Автореферат разослан «___» _____ 2020 г.

Ученый секретарь совета по защите докторских
и кандидатских диссертаций Д 212.263.02
кандидат химических наук, доцент

М.А. Феофанова

Актуальность проблемы и общая характеристика работы.

Значительную часть добываемого во всем мире золота получают с использованием методов гидрометаллургии. Главное место среди этих методов, вследствие дешевизны, относительно простой химии и достаточно высокой эффективности процесса, безоговорочно занимает цианирование. Однако, использование цианидов обладает и существенными недостатками: цианистые препараты относятся к категории сильнодействующих ядовитых веществ, что влечет за собой повышенную экологическую опасность; ограниченная скорость растворения золота из-за слабой растворимости кислорода воздуха, который является окислителем в данной системе; низкая эффективность цианидного выщелачивания золота из медь- и углеродсодержащего сырья. Используемые в некоторых технологиях альтернативные цианиду реагенты свободны от недостатков присущих цианированию. Однако, обладая лучшими показателями в отдельных аспектах, по суммарному показателю эффективность – экономичность – экологичность ни один из них пока не способен конкурировать с цианидами. Использование смеси лигандообразующих соединений дает возможность улучшить конкурентоспособность альтернативных реагентов за счет образования гетеролигандных комплексов золота, которое приводит к синергетическому увеличению скорости его растворения.

В связи с этим актуальным является поиск альтернативных смешанных составов лигандообразующих реагентов и определение кинетических параметров процессов растворения золота в таких составах.

Несмотря на значимость рассматриваемых процессов, в литературе практически отсутствуют сведения о кинетике растворения золота в условиях образования гетеролигандных комплексов.

Настоящая работа посвящена исследованию кинетики гетерофазного окислительного растворения золота при образовании гетеролигандных комплексов. Основная часть работы выполнена методом вращающегося диска, который обеспечивает наиболее корректные кинетические данные благодаря равнодоступности поверхности в диффузионном отношении. Область исследований соответствует паспорту специальности ВАК 02.00.04 «Физическая химия» пункты 7, 4, 10.

Цель работы – изучение влияния образования гетеролигандных комплексов на кинетику окислительного растворения золота в водных средах в присутствии разнородных лигандообразующих соединений и окислителя.

Для достижения поставленной цели решались следующие основные задачи:

– установление кинетических закономерностей растворения золота в присутствии разнородных лигандообразующих соединений и окислителя на примере составов тиомочевина – тиосульфат-ионы – комплекс FeЭДТА^- , тиомочевина – тиоцианат-ионы – катионы Fe^{3+} и тиосульфат-ионы – тиоцианат-ионы – комплекс $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$;

– определение режимов протекания процессов растворения, деталей механизма, лимитирующих стадий;

– выявление общих черт, присущих процессам окислительного растворения золота смешаннолигандными составами.

Научная новизна и практическая значимость работы. Впервые в условиях равнодоступной поверхности вращающегося диска изучены зависимости удельных скоростей процессов растворения золота в смешанных составах (тиомочевина и тиосульфат-ионов, тиомочевина и тиоцианат-ионов, тиосульфат- и тиоцианат-ионов) от концентраций реагентов, температуры и интенсивности перемешивания в широких диапазонах величин влияющих параметров. Установлены режимы протекания и определены детали механизма изученных процессов.

Полученные по итогам диссертационной работы, фундаментальные и прикладные сведения по кинетике растворения позволят разработать технологические рекомендации по извлечению золота из минерального сырья.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Установленные кинетические закономерности процесса растворения золота в присутствии следующих пар лигандов и окислителей:

– тиомочевина, тиосульфат-ионов и комплексов FeЭДТА^- ;

– тиомочевина, тиоцианат-ионов и катионов Fe^{3+} ;

– тиосульфат-ионов, тиоцианат-ионов и комплексов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

2. Абсолютные значения величин удельной скорости перехода золота в раствор, порядки по реагентам, величины экспериментальной энергии активации, порядки по частоте вращения диска.

3. Выявленные детали макромеханизма перечисленных процессов, его лимитирующих стадий, установленный характер промежуточных твердых продуктов окисления золота.

4. Ускоряющий характер влияния на процесс растворения золота одновременного присутствия в растворе двух выбранных видов лигандообразующих веществ.

Личный вклад автора. Все приведенные в диссертации результаты получены либо самим автором, либо в рамках сотрудничества, в котором он играл решающую роль в формулировке задачи, постановке и проведении экспериментальных исследований, а также в теоретическом анализе и трактовке полученных данных.

Апробация работы. Основные результаты диссертации представлены на следующих конференциях: Всероссийская научно-техническая конференция молодых ученых «Физика, химия и новые технологии»: XXII Каргинские чтения с международным участием (Тверь, 2015); XVI Международная научно-практическая конференция «Научные перспективы XXI века. Достижения и перспективы нового столетия» (Новосибирск, 2015); VI Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика» (Тверь, 2016); III Всероссийское совещание заведующих кафедрами неорганической химии и конференция: Посвящается 85-летию со дня рождения члена-корреспондента РАН Г.А. Крестова (Иваново, 2016); Всероссийская научно-техническая конференция молодых ученых «Физика, химия и новые технологии»: XXIV Каргинские чтения с международным участием (Тверь, 2017); Всероссийская научно-практическая конференция «Саморазвивающаяся среда технического университета» (Тверь, 2017); VIII Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика» (Тверь, 2018).

Публикации. Основные результаты исследования опубликованы в 12 печатных работах, в том числе 5 статьях рекомендованных ВАК (из них 2 индексированы в информационно-аналитической системе научного цитирования Web of Science).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и выводов, списка использованных источников и приложений. Работа изложена на 134 страницах, содержит 41 рисунок, 26 таблиц и 3 приложения. Список использованных источников включает 130 наименований работ отечественных и зарубежных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

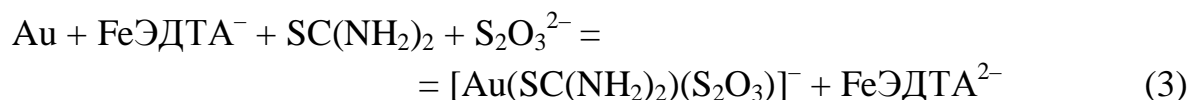
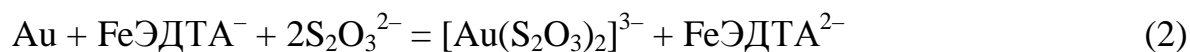
Во введении обоснована актуальность работы, определены цели и задачи исследования.

В первой главе описаны современные представления и показаны преимущества исследования процессов растворения методом вращающегося диска. Также приведен обзор литературных источников по исследованию процессов растворения золота в присутствии наиболее перспективных нецианистых лигандообразующих соединений.

Вторая глава посвящена описанию методик экспериментальных исследований, подготовке образцов для анализа и обработке опытных данных. Исследование кинетики процессов растворения золота осуществляли методом вращающегося диска. При обработке экспериментальных данных использованы методы химического анализа, потенциометрия (иономер «И-160МИ»), фотометрическая (спектрофотометр «ПЭ-53008») и атомно-абсорбционная спектроскопия (спектрометр «Спираль-17»). Для изучения природы поверхностных соединений применены методы инфракрасной (ИКС; Фурье-спектрометр «ФСМ1201») и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС; спектрометр «ЭС 2403 М-ТС КБ АП РАН»). Для обработки результатов и построения моделей использованы программные пакеты Microsoft Excel и SigmaPlot.

В третьей главе представлены экспериментальные результаты и проведено их обсуждение. Величину удельной скорости процесса растворения золота (W , моль/(дм²·с)) оценивали по количеству металла, переходящего в раствор с единицы площади поверхности диска (Q , моль/дм²) за единицу времени, по результатам анализа проб раствора, отобранных с выбранным интервалом. Исследовали зависимость скорости растворения от влияющих факторов: концентрации реагентов ([формула вещества], моль/дм³ (M)), pH раствора, температуры (T, К) и частоты вращения диска (n , с⁻¹).

Растворение золота в присутствии тиомочевины, тиосульфат-ионов и комплексов FeЭДТА⁻. Растворение золота при совместном присутствии в растворе тиомочевины (SC(NH₂)₂), тиосульфат-ионов (S₂O₃²⁻) и комплексов ионов железа(III) с этилендиаминтетраацетатом ([FeЭДТА]⁻) в качестве окислителя является результатом вклада трех параллельных реакций: образование гомолигандных (тиомочевинных и тиосульфатных) комплексов (уравнения (1) и (2)) и гетеролигандного комплекса золота (уравнение (3)).



Изучено влияние совместного присутствия тиомочевины и тиосульфат-ионов на скорость растворения золота – рисунок 1. На нем показана зависимость скорости растворения от природы лигандообразующего реагента (рисунок 1а), в присутствии только тиомочевины (1) и в присутствии только тиосульфат-ионов (2). Сложение двух зависимостей «Q – t», представленных на

рисунке 1а, дает величину ожидаемой скорости растворения золота при совместном присутствии лигандообразующих веществ, без учета их возможного взаимного влияния на скорость растворения (зависимость 1 на рисунке 1б). Экспериментально обнаруженная зависимость 2 (рисунок 1б), показывает более высокую скорость растворения золота при совместном присутствии тиомочевины и тиосульфат –ионов.

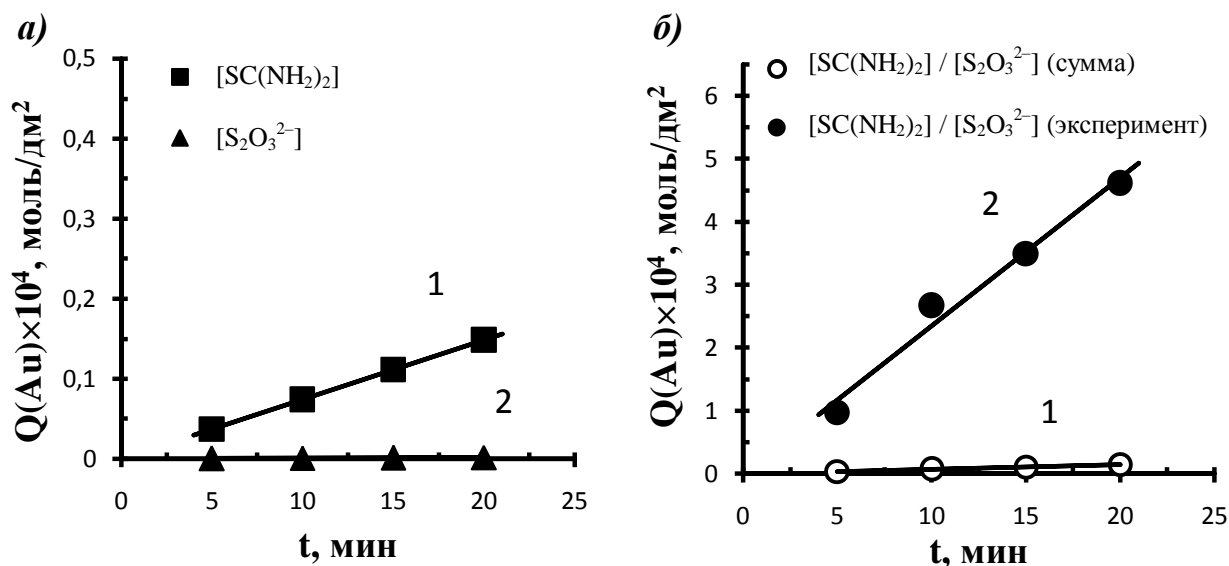


Рисунок 1 – Влияние природы лигандообразующих веществ при их раздельном и совместном присутствии на кинетические зависимости (Q–t) растворения золота

[SC(NH₂)₂] = 0.25 М; [S₂O₃²⁻] = 0.25 М; [FeЭДТА⁻] = 0.01 М; рН = 5.00;
 Т = 298 К; n = 10 с⁻¹

Из рисунка 1б видно, что при одновременном присутствии тиомочевины и тиосульфат-ионов растворение золота характеризуется синергетическим увеличением скорости, т.е. величина скорости растворения золота тиомочевино-тиосульфатным раствором выше, чем ее значение полученное простым суммированием независимого действия каждого из лигандообразующих реагентов при прочих аналогичных условиях. Скорость растворения, соответствующая отрезку 2 (определена экспериментально и равна 4.07×10^{-7} моль/(дм²·с)) более чем в 30 раз выше скорости, соответствующей отрезку 1 (1.25×10^{-8} моль/(дм²·с)). Наблюдаемое увеличение скорости растворения золота может быть объяснено образованием гетеролигандных комплексов золота, которые обладают более высокой прочностью в сравнении с соответствующими гомолигандными комплексами.

Растворение золота в присутствии тиомочевины и тиосульфат-ионов с окислителем FeЭДТА⁻ характеризуется экспериментальной энергией активации

равной 28.1 ± 1.3 кДж/моль, что соответствует значениям близким к диффузионным режимам.

Проведено сравнение вклада диффузионной и кинетической составляющей скорости растворения золота. Значения диффузионной и кинетической составляющих скорости оценивали на основе уравнения¹ для смешанного режима:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_{кин}} + \frac{1}{j_{диф}} \quad (4)$$

где j – суммарный поток растворенного вещества; $j_{кин}$ – предельное значение скорости кинетической стадии; $j_{диф}$ – предельный поток диффузии. Модифицированное уравнения для смешанного режима имеет вид:

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

где n – частота вращения диска. Значения $W_{кин}$ и $W_{диф}$ (кинетическая и диффузионная составляющие скорости) определяются из графика зависимости обратной скорости растворения золота от обратной величины корня из частоты вращения диска в координатах $1/W - 1/n^{0.5}$ (рисунок 2).

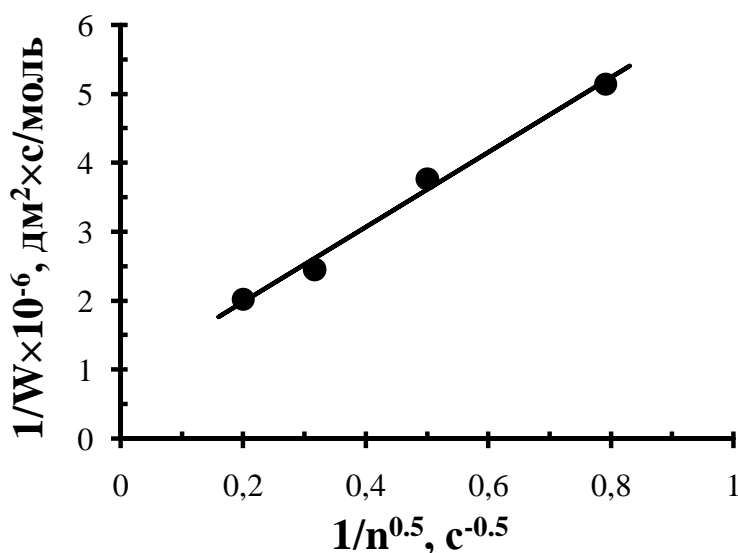


Рисунок 2 – Зависимость $1/W - 1/n^{0.5}$ для процесса растворения золота в присутствии тиомочевины и тиосульфат-ионов при $[SC(NH_2)_2] = 0.25$ М; $[S_2O_3^{2-}] = 0.25$ М; $[FeЭДТА^-] = 0.01$ М; рН = 5.00; Т = 298 К

Представленная на рисунке 2, линейная зависимость описывается следующим уравнением:

¹ Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод. М.: Наука, 1972. 344 с.

$$\frac{1}{W} = 8.93 \cdot 10^5 + 5.44 \cdot 10^6 \times \frac{1}{n^{0.5}} \quad (6)$$

По величинам коэффициентов в уравнении (6) рассчитаны значения $W_{\text{кин}}$ и $W_{\text{диф}}$. Исходя из соотношения $1/W_{\text{кин}} = 8.93 \cdot 10^5$ кинетическая составляющая скорости растворения золота $W_{\text{кин}} = 1.12 \times 10^{-6}$ моль/(дм²·с). Из соотношения $1/W_{\text{диф}} = 5.44 \cdot 10^6$ следует, что диффузионная составляющая скорости $W_{\text{диф}} = 1.84 \times 10^{-7}$ моль/(дм²·с). Видно, что диффузионная составляющая скорости почти на порядок меньше кинетической, следовательно, наиболее вероятная лимитирующая стадия процесса растворения – диффузия и режим диффузионный.

С целью определения направления массопереноса в лимитирующей стадии произведен расчет диффузионного потока j подводимых реагентов по уравнению Левича² для диффузионных процессов:

$$j = 0.62D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} C \quad (7)$$

При $C(\text{FeЭДТА}^-) = 1.0 \times 10^{-5}$ моль/см³; коэффициенте диффузии $D = 6.04 \times 10^{-6}$ см²/с; кинематической вязкости $\nu = 0.01$ см²/с; частоте вращения диска $\omega = 62.8$ рад/с (или $n = 10$ с⁻¹) диффузионный поток FeЭДТА^-j составляет 3.51×10^{-8} моль/(см²·с) или 3.51×10^{-6} моль/(дм²·с). Это значение почти на порядок выше наблюдаемой в таких условиях скорости растворения, которая равна 4.07×10^{-7} моль/(дм²·с).

Рассчитанный по уравнению (7), диффузионный поток лигандообразующих веществ к поверхности диска в указанных условиях еще выше: для тиомочевины при $D(\text{SC}(\text{NH}_2)_2) = 1.10 \times 10^{-5}$ см²/с и $[\text{SC}(\text{NH}_2)_2] = 0.25$ М $j = 1.31 \times 10^{-4}$ моль/(дм²·с); для тиосульфат-ионов при $D(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 1.61 \times 10^{-5}$ см²/с и $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 0.25$ М $j = 1.69 \times 10^{-4}$ моль/(дм²·с)). Следовательно процесс растворения не может быть лимитирован диффузией подводимых реагентов. Единственным диффузионным процессом, который способен тормозить массообмен, является диффузия продуктов реакции от поверхности вращающегося диска.

Таким образом, растворение золота в присутствии тиомочевины, тиосульфат-ионов и комплексов FeЭДТА^- в качестве окислителя протекает в диффузионном режиме и определяется скоростью диффузии продуктов реакции в объем раствора.

² Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматгиз, 1959. 699 с.

Наблюдаемое увеличение скорости растворения золота при одновременном присутствии тиомочевины и тиосульфат-ионов связано с образованием более прочных гетеролигандных комплексов золота (по сравнению с гомолигандными) и большей степенью протекания реакции окисления, что приводит к росту концентрации продуктов у поверхности и, следовательно, росту скорости диффузии металла в раствор.

Процесс растворения золота в присутствии тиомочевины и тиосульфат-ионов с окислителем FeЭДТА^- сопровождается образованием различной визуальной пленки промежуточных твердых продуктов взаимодействия. С целью идентификации этих продуктов проведено исследование пленки на поверхности золота. Методом скользящего отражения получены ИК-спектры пропускания после контакта с растворами лигандообразующих веществ, последующей промывки водой и сушки при комнатной температуре. Представленные на рисунке 3 ИК- спектры поверхностных соединений золотого диска содержит ту же информацию, что и классические ИК-спектры пропускания. Полученные ИК-спектры характеризуются слабой интенсивностью поглощения, которая обусловлена небольшой толщиной

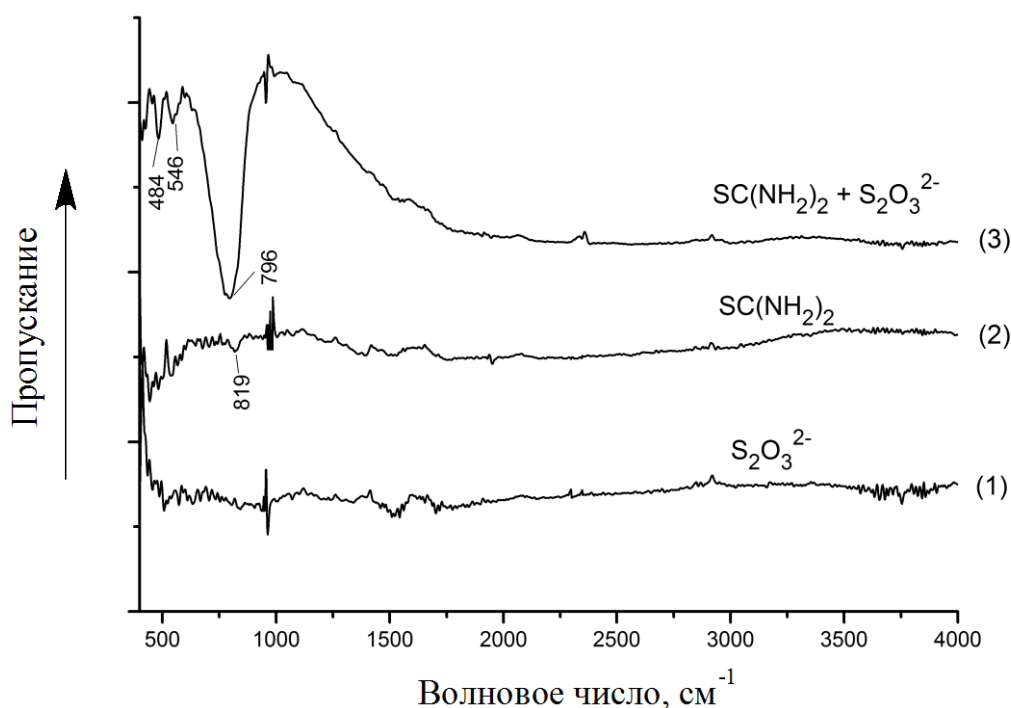


Рисунок 3 – ИК-спектры скользящего отражения поверхности золота после обработки тиосульфатным (1), тиомочевинным (2) и тиомочевино-тиосульфатным (3) составами при $[\text{SC}(\text{NH}_2)_2] = 0.25 \text{ M}$; $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 0.25 \text{ M}$; $[\text{FeЭДТА}^-] = 0.01 \text{ M}$; $\text{pH} = 5.00$; $T = 298 \text{ K}$; $n = 10 \text{ c}^{-1}$

пленок образующихся на поверхности золота. По этой причине на них могут отсутствовать некоторые характерные линии поглощения исследуемых соединений.

Из рисунка 3 видно, что после растворения в присутствии только тиосульфат-ионов на ИК-спектре (1) поверхностных соединений золота отсутствуют явно выраженные полосы поглощения. После растворения в присутствии только тиомочевины на ИК-спектре (2) также отсутствуют явные полосы поглощения, за исключением слабой полосы при 819 см^{-1} . Это поглощение может быть отнесено к валентным колебаниям связи $\nu(\text{CS})$ в составе тиомочевины. При совместном присутствии тиомочевины и тиосульфат-ионов (3) наблюдается сильная полоса поглощения при 796 см^{-1} , а также слабые полосы при 546 и 484 см^{-1} . Сильная полоса поглощения в области 796 см^{-1} связана с валентными колебаниями связи $\nu(\text{CS})^*$ молекул тиомочевины и продуктов ее окисления. Слабые полосы поглощения при 546 и 484 см^{-1} могут быть отнесены к деформационным колебаниям групп $\delta_{\text{as}}(\text{SO})^*$ и $\delta(\text{NCS})^{*3}$, наблюдающихся в ИК-спектрах комплексов металлов с лигандами $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$.

На ИК-спектре промежуточных поверхностных соединений золота после его обработки смешаннолигандным составом (3) (рисунок 3) присутствуют полосы поглощения тиомочевины и тиосульфат-ионов. При этом наблюдается смещение полос валентных колебаний связей $\nu(\text{CS})$ относительно чисто тиомочевинного состава (2) в область меньших волновых чисел. По литературным данным ⁴ такое смещение может быть обусловлено перераспределением электронной плотности и уменьшением прочности связи $\text{C}=\text{S}$ в координированных молекулах тиомочевины из-за влияния природы других (в данном случае тиосульфатных) лигандов. Таким образом, проведенный анализ показывает, что после взаимодействия с тиомочевинотиосульфатным раствором в состав промежуточных продуктов на поверхности золота входят оба лигандообразующих реагента, тиомочевина и тиосульфат-ионы.

В результате окислительного растворения золота в присутствии тиомочевины и тиосульфат-ионов происходит восстановление окислителя, FeЭДТА^- до состояния FeЭДТА^{2-} . Однако, железо(II) в составе комплекса с

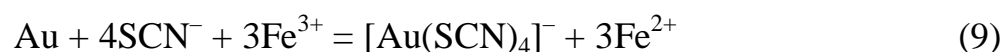
* использованы обозначения, которые применяются в работах 3 и 4

3 Термолиз тиосульфато-тиомочевинных комплексов свинца. Н.Б. Егоров, Л.П. Еремин, А.М. Ларионов, В.Ф. Усов // Неорг. материалы. 2010. Т. 46. № 11. С. 1374–1380.

4 Исследование тиосульфато-тиомочевинных комплексов свинца. Н.Б. Егоров, Л.П. Еремин, В.Ф. Усов, А.М. Ларионов, И.П. Фитерер // Журнал неорг. химии. 2008. Т. 53. № 1. С. 123–128.

ЭДТА в водных растворах применяемых нами составов легко окисляется кислородом воздуха до комплекса железа(III). Показана возможность повторного окисления FeЭДТА^{2-} (регенерация FeЭДТА^-) кислородом воздуха в ходе растворения золота и установлено, что присутствие в растворе тиомочевины и тиосульфат-ионов не препятствует этому процессу.

Растворение золота в присутствии тиомочевины, тиоцианат-ионов и катионов Fe^{3+} . Растворение золота при совместном присутствии в растворе тиомочевины, тиоцианат-ионов (SCN^-) и окислителя – ионов трехвалентного железа (их концентрацию задавали добавлением $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) является результатом протекания в основном трех параллельных реакций: образование гомолигандных (тиомочевинных и тиоцианатных) комплексов (уравнения (8) и (9)) и гетеролигандного комплекса золота (уравнение (10)).



Для простоты записи в уравнениях (8) – (10) не учитывается комплексообразование ионов Fe^{3+} с молекулами воды и другими лигандами.

Изучено влияние совместного присутствия тиомочевины и тиоцианат-ионов на скорость растворения золота – рисунок 4. На нем показана зависимость скорости растворения от природы лигандообразующего реагента (рисунок 4а), в присутствии только тиомочевины (1) и в присутствии только тиоцианат-ионов (2). Сложение двух зависимостей «Q – t», представленных на рисунке 4а, дает величину ожидаемой скорости растворения золота при совместном присутствии лигандообразующих веществ, без учета их возможного взаимного влияния на скорость растворения (отрезок 1 на рисунке 4б). Экспериментально обнаруженная зависимость (отрезок 2 на рисунке 4б), показывает более высокую скорость растворения золота при совместном присутствии тиомочевины и тиоцианат-ионов.

Из рисунка 4б видно, что при одновременном присутствии тиомочевины и тиоцианат-ионов растворение золота характеризуется синергетическим увеличением скорости, т.е. величина скорости растворения золота тиомочевинно-тиоцианатным раствором выше, чем ее значение полученное простым суммированием независимого действия каждого из лигандообразующих реагентов при прочих аналогичных условиях. Этот эффект проявляется только при более высокой концентрации тиоцианат-ионов относительно концентрации тиомочевины. Скорость растворения, соответствующая отрезку 2 (определена

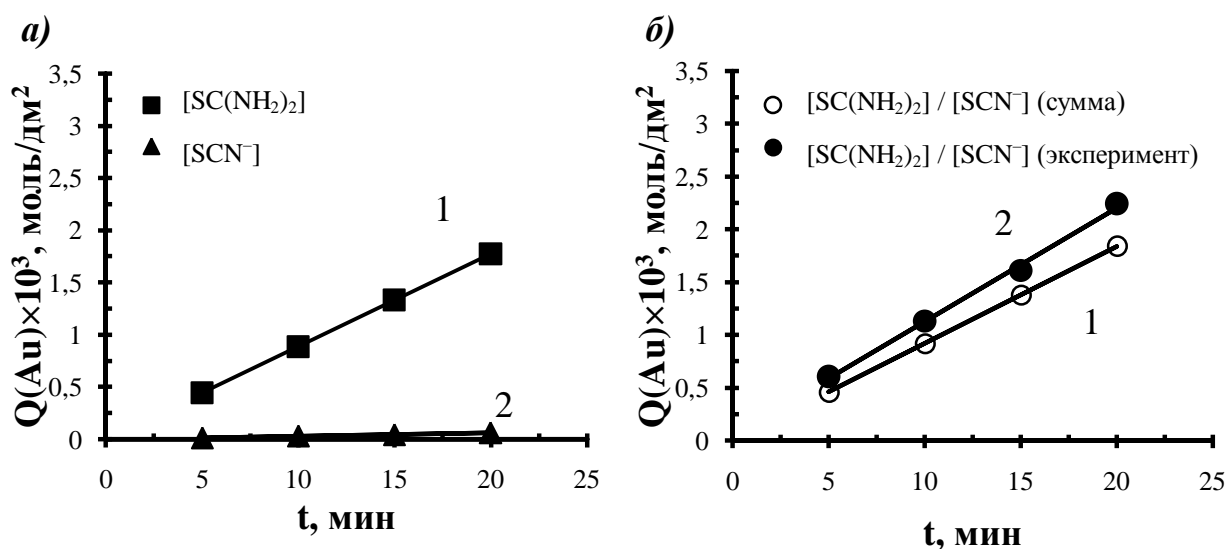


Рисунок 4 – Влияние природы лигандообразующих веществ при их отдельном и совместном присутствии на кинетические зависимости ($Q-t$)

растворения золота

$[\text{SC}(\text{NH}_2)_2] = 0.1 \text{ M}$; $[\text{SCN}^-] = 0.4 \text{ M}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 0.05 \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.05 \text{ M}$;

$T = 298 \text{ K}$; $n = 10 \text{ c}^{-1}$

экспериментально и равна 1.89×10^{-6} моль/(дм²·с)) более чем в 1.2 раз выше скорости, соответствующей отрезку 1 (1.53×10^{-6} моль/(дм²·с)). Наблюдаемая разница между этими значениями скорости растворения золота (отрезки 1 и 2) превышает величину относительной ошибки измерений. Увеличение скорости растворения золота может быть объяснено образованием гетеролигандных комплексов золота, которые обладают более высокой прочностью в сравнении с соответствующими гомолигандными комплексами.

Растворение золота в присутствии тиомочевины и тиоцианат-ионов с окислителем катионами Fe^{3+} характеризуется экспериментальной энергией активации равной 21.6 ± 1.1 кДж/моль. Эта величина типична для процессов лимитируемых диффузией.

Лимитирующей стадией при диффузионном режиме может быть как доставка реагентов к поверхности, так и отвод продуктов реакции в объем раствора. Для определения направления массопереноса в лимитирующей стадии произведен расчет диффузионного потока подводимых реагентов согласно уравнению (7). Для ионов железа при $C(\text{Fe}^{3+}) = 1.0 \times 10^{-5}$ моль/см³ и $D(\text{Fe}^{3+}) = 6.04 \times 10^{-6}$ см²/с (кинематическая вязкость $\nu = 0.01$ см²/с, частота вращения диска $\omega = 62.8$ рад/с) диффузионный поток составляет 3.51×10^{-6} моль/(дм²·с). Это значение почти в 2 раза превышает наблюдаемую скорость растворения, которая составляет 1.77×10^{-6} моль/(дм²·с) при тех же условиях.

Поскольку рассчитанный нами диффузионный поток лигандообразующих веществ еще выше (для тиомочевины при $D(\text{SC}(\text{NH}_2)_2) = 1.10 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ и $[\text{SC}(\text{NH}_2)_2] = 0.25 \text{ М}$ диффузионный поток $j = 1.31 \times 10^{-4} \text{ моль}/(\text{дм}^2 \cdot \text{с})$; для тиоцианат-ионов при $D(\text{SCN}^-) = 1.78 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ и $[\text{SCN}^-] = 0.25 \text{ М}$ $j = 1.80 \times 10^{-4} \text{ моль}/(\text{дм}^2 \cdot \text{с})$), то процесс растворения не может ограничивать диффузия подводимых реагентов. Следовательно, лимитирует диффузия продуктов реакции от поверхности вращающегося диска в объем раствора.

Таким образом, растворение золота в присутствии тиомочевины, тиоцианат-ионов и катионов Fe^{3+} в качестве окислителя протекает в диффузионном режиме и определяется скоростью диффузии продуктов реакции в объем раствора.

Увеличение скорости растворения золота при одновременном присутствии тиомочевины и тиоцианат-ионов связано с образованием более прочных гетеролигандных комплексов золота (по сравнению с гомолигандными) и большей степенью протекания реакции окисления, что приводит к росту концентрации продуктов у поверхности и, следовательно, росту скорости диффузии металла в раствор (т.е. аналогично предыдущему составу).

Процесс растворения золота в присутствии тиомочевины и тиоцианат-ионов с окислителем Fe^{3+} также сопровождается образованием различной визуально пленки промежуточных твердых продуктов. С целью идентификации этих продуктов регистрировали ИК-спектры поверхности золота после его взаимодействия с растворами $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ и SCN^- , последующей промывки водой и сушки при комнатной температуре. Эти спектры представлены на рисунке 5.

Полученные ИК-спектры (как и на рисунке 3) характеризуются слабой интенсивностью поглощения вследствие небольшой толщины пленок. Из-за этого в ИК-спектрах могут отсутствовать некоторые характерные полосы поглощения исследуемых соединений.

Из рисунка 5 видно, что на всех ИК-спектрах присутствует сильная полоса поглощения в диапазоне $790 - 840 \text{ см}^{-1}$. В присутствии только тиоцианат-ионов (1) максимум полосы поглощения соответствует 813 см^{-1} ; в присутствии только тиомочевины (2) – 837 см^{-1} ; при совместном присутствии тиомочевины и тиоцианат-ионов (3) максимум полосы поглощения наблюдается при 796 см^{-1} . Сопоставление этих полос с полосами поглощения на ИК-спектрах комплексных соединений металлов, в составе которых присутствуют тиомочевинные и тиоцианатные лиганды, показывает, что эти полосы поглощения связаны с валентными колебаниями связи $\nu(\text{CS})$ молекул

тиомочевины и ионов тиоцианата^{5,6}. Также в присутствии тиомочевины, на ИК-спектрах (2) и (3), наблюдаются слабые полосы поглощения при 561 см^{-1} и 480 см^{-1} , которые могут быть отнесены к деформационным колебаниям связей $\delta(\text{NCN})$ и $\delta(\text{NCS})$ тиомочевины^{5,6}.

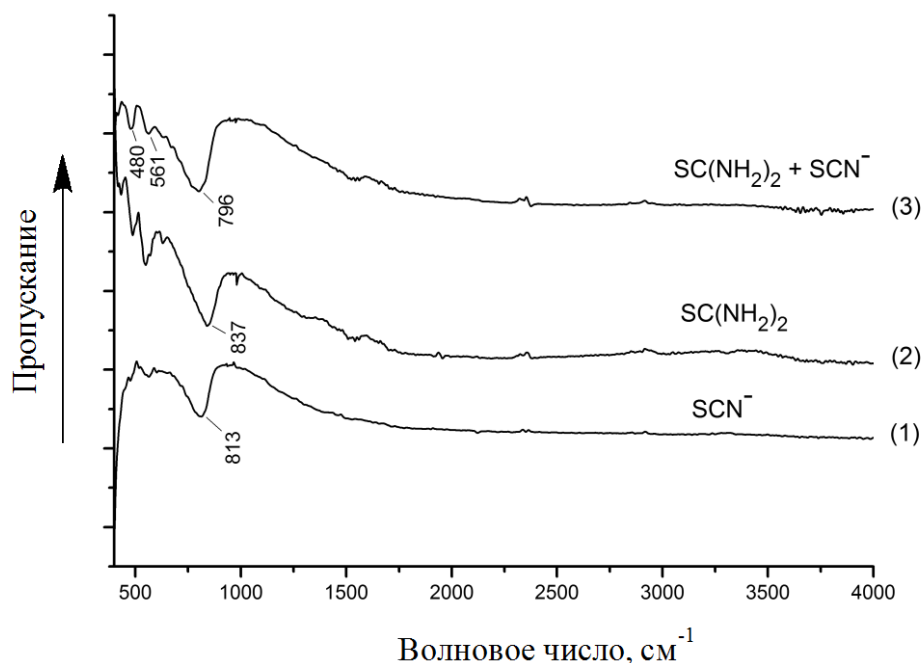


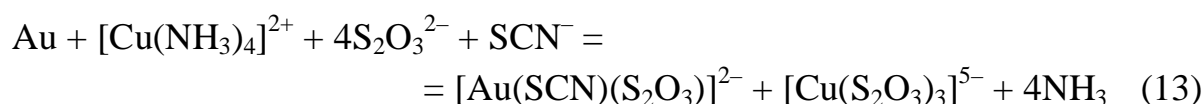
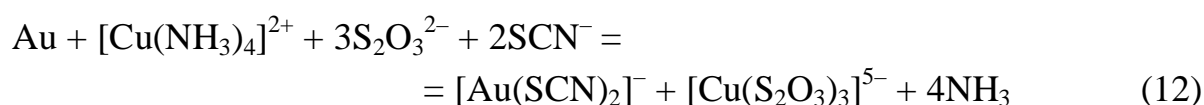
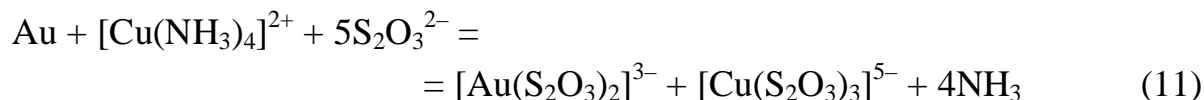
Рисунок 5 – ИК-спектры скользящего отражения поверхности золота после обработки тиоцианатным (1), тиомочевинным (2) и тиомочевино-тиоцианатным (3) составами при $[\text{SC}(\text{NH}_2)_2] = 0.25\text{ M}$; $[\text{SCN}^-] = 0.25\text{ M}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 0.05\text{ M}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.05\text{ M}$; $T = 298\text{ K}$; $n = 10\text{ с}^{-1}$

После обработки тиомочевина–тиоцианатным составом на ИК-спектре (3) (рисунок 5) присутствуют полосы поглощения тиомочевины и наблюдается смещение полос валентных колебаний связей $\nu(\text{CS})$ в область меньших волновых чисел, которое может быть связано с перераспределением электронной плотности и уменьшением прочности связи $\text{C}=\text{S}$ в координированных молекулах тиомочевины из-за влияния природы других (в данном случае тиоцианатных) лигандов. Проведенный анализ спектров показывает, что в состав промежуточных продуктов взаимодействия с золотом входят оба лигандообразующих реагента, тиомочевина и тиоцианат-ионы.

5 Синтез, структура и оптические свойства пленок системы CdS-ZnS, полученных из роданидов кадмия и цинка. Т.В. Самофалова, А.В. Наумов, В.Н. Семенов, А.Н. Лукин // Вестник Воронеж. гос. унив-та. Серия: Химия, Биология, Фармация. 2013. № 1. С. 53–59.

6 Formation and characterization of bithiourea zinc formate. V.Z. Vassileva, P.P. Petrova // Croatica Chemika Acta. 2005. V. 78. P. 295–299.

Растворение золота в присутствии тиосульфат-ионов, тиоцианат-ионов и комплексов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. При совместном присутствии в водном растворе тиосульфат-ионов, тиоцианат-ионов и комплексов ионов меди(II) с аммиаком ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$) в качестве окислителя, растворение золота главным образом обусловлено протеканием трех параллельных реакций: образование гомолигандных (тиосульфатных и тиоцианатных) комплексов (уравнения (11) и (12) и гетеролигандного (вероятно двухкоординационного) комплекса золота (уравнение (13)).



Изучено влияние совместного присутствия тиосульфат- и тиоцианат-ионов на скорость растворения золота – рисунок 6. На нем показана зависимость скорости растворения от природы лигандообразующего реагента (рисунок 6а), в присутствии только тиосульфат-ионов (1) и в присутствии только тиоцианат-ионов (2). Сложение двух зависимостей «Q – t», представленных

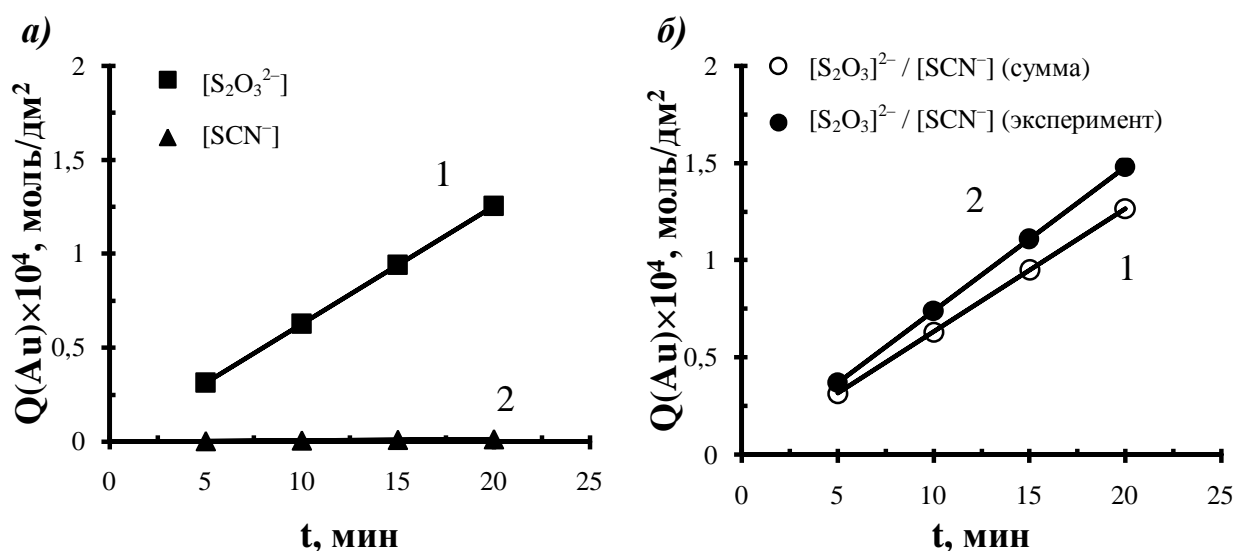


Рисунок 6 – Влияние природы лигандообразующих веществ при их раздельном и совместном присутствии на кинетические зависимости (Q–t) растворения золота

$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 0.25 \text{ M}$; $[\text{SCN}^-] = 0.25 \text{ M}$; $[\text{Cu}^{2+}] = 0.01 \text{ M}$; $[\text{NH}_3] = 0.5 \text{ M}$;
 $T = 298 \text{ K}$; $n = 10 \text{ c}^{-1}$

на рисунке 6а, отражает величину ожидаемой скорости растворения золота при совместном присутствии лигандообразующих веществ, без учета их возможного взаимного ускоряющего влияния на процесс растворения (отрезок 1 на рисунке 6б). Экспериментально обнаруженная зависимость 2 (рисунок 6б), показывает скорость растворения золота при совместном присутствии тиосульфат- и тиоцианат-ионов.

Из рисунка 6б видно, что при совместном присутствии тиосульфат- и тиоцианат-ионов растворение золота характеризуется синергетическим увеличением скорости, т.е. величина скорости растворения золота тиосульфато-тиоцианатным раствором выше, чем ее значение полученное простым суммированием независимого действия каждого из лигандообразующих реагентов при прочих аналогичных условиях. Так, скорость растворения, соответствующая отрезку 2 (получена экспериментально и равна 1.23×10^{-7} моль/(дм²·с)) примерно в 1.2 раз выше скорости, соответствующей отрезку 2 (1.06×10^{-6} моль/(дм²·с)) (эта разница превышает величину относительной ошибки измерения скорости процесса). Наблюдаемое увеличение скорости растворения золота может быть объяснено образованием гетеролигандных комплексов золота, которые обладают более высокой прочностью в сравнении с соответствующими гомолигандными комплексами.

Растворение золота в присутствии тиосульфат- и тиоцианат-ионов с окислителем $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ характеризуется экспериментальной энергией активации равной 42.9 ± 1.3 кДж/моль, что типично для кинетических режимов. Величина порядка скорости растворения по частоте вращения диска в этом процессе составляет 0.13. Поскольку на поверхности золота отсутствуют промежуточные твердые продукты взаимодействия и, следовательно, исключается внутридиффузионное торможение, то можно заключить, что близкий к нулевому порядок по частоте вращения диска также свидетельствует о кинетическом режиме протекания процесса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

1. Окислительное растворение золота водными растворами, содержащими одновременно два вида лигандов – тиомочевины и тиосульфат-ионов, тиомочевины и тиоцианат-ионов, а также тиосульфат- и тиоцианат-ионов, протекает с образованием гетеролигандных комплексов $[\text{Au}(\text{SCN}_2\text{H}_4)(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$, $[\text{Au}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_2(\text{SCN})]$ и $[\text{Au}(\text{SCN})(\text{S}_2\text{O}_3)]^{2-}$ соответственно.

2. Образование гетеролигандных комплексов золота, обладающих более высокой прочностью по сравнению с соответствующими гомолигандными,

приводит к синергетическому ускорению процессов его растворения в этих составах.

3. Растворение золота в присутствии тиомочевины и тиосульфат-ионов при окислении ионами FeЭДТА^- , а также тиомочевины и тиоцианат-ионов в присутствии окислителя - Fe^{3+} , протекает в диффузионном режиме ($E_{\text{акт}}$ составляет 28.1 ± 1.3 и 21.6 ± 1.1 кДж/моль соответственно); эти процессы лимитирует диффузия продуктов реакции в объем раствора. На поверхности металла в обоих составах образуются пленки промежуточных твердых продуктов взаимодействия, содержащие соединения золота с двумя типами лигандов.

4. Показана эффективность регенерации окислителя - FeЭДТА^- кислородом воздуха в ходе процесса растворения золота в присутствии тиомочевины и тиосульфат-ионов.

5. Окислительное растворение золота в присутствии тиосульфат- и тиоцианат-ионов и окислителя $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ протекает в кинетическом режиме ($E_{\text{акт}} = 42.9 \pm 1.3$ кДж/моль) со слабым синергетическим ускорением, что объясняется кинетическими затруднениями рассматриваемого взаимодействия. Промежуточные твердые продукты на поверхности золота при его взаимодействии с данным составом не образуются.

6. Выявленные кинетические закономерности исследованных процессов могут быть использованы для оптимизации существующих и разработки перспективных технологий гидрохимического извлечения золота из золотосодержащего сырья.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи индексированные в информационно-аналитической системе научного цитирования Web of Science

1. Старовойтов А.В., Чурсанов Ю.В., Луцик В.И. Кинетика растворения золота в системе тиомочевина–тиосульфат с окислителем Fe(III)ЭДТА // Известия вузов. Химия и хим. технология. 2018. Т. 61, № 12. С. 94-100.

2. Луцик В.И., Чурсанов Ю.В., Старовойтов А.В. Влияние образования разнолигандных комплексов на кинетику растворения металлов // Известия вузов. Химия и хим. технология. 2018. Т. 61, № 8. С. 22-26.

Статьи в журналах рекомендованных ВАК РФ

3. Старовойтов А.В., Чурсанов Ю.В., Луцик В.И. Кинетика растворения золота в смешанных тиосульфат–тиоцианатных растворах // Вестник Тверского государственного университета. Серия «Химия». 2018. № 4. С. 94-101.

4. Старовойтов А.В., Чурсанов Ю.В., Красильникова Ю.А., Луцик В.И. Влияние образования смешаннолигандных комплексов на кинетику растворения золота // Вестник Тверского государственного университета. Серия «Химия». 2018. № 1. С. 66-73.

5. Чурсанов Ю.В., Луцик В.И., Старовойтов А.В., Поташников Ю.М. Кинетика окислительного растворения золота в смеси тиоцианата и тиомочевины // Вестник Тверского государственного университета. Серия «Химия». 2015. № 2. С. 52-60.

Материалы общероссийских и международных конференций

6. Старовойтов А.В., Чурсанов Ю.В., Луцик В.И. Кинетика растворения золота в смешанных тиомочевина-тиоцианатной, тиомочевина-тиосульфатной и тиосульфат-тиоцианатной системах // Сборник докладов VIII Международной научной конференции «Химическая термодинамика и кинетика», Тверь. 2018. С. 353-354.

7. Чурсанов Ю.В., Луцик В.И., Старовойтов А.В., Горцевич П.А. Кинетика растворения золота в системе «тиомочевина-тиосульфат-Fe(III)ЭДТА» // Материалы Всероссийской научно-практической конференции «Саморазвивающаяся среда технического университета». Тверь: Тверской государственный технический университет. 2017. Ч. 2. С. 28-34.

8. Чурсанов Ю.В., Старовойтов А.В., Горцевич П.А. Исследование взаимодействия в системе золото-тиоцианат-тиомочевина-железо(III) методом отражательной FTIR-спектроскопии // Тезисы докладов Всероссийской научно-технической конференции молодых учёных. XXIV Каргинские чтения с международным участием «Физика, химия и новые технологии», Тверь. 2017. С. 110.

9. Луцик В.И., Старовойтов А.В., Чурсанов Ю.В. Влияние образования разнолигандных комплексов на кинетику окислительного растворения золота // Материалы III Всероссийского совещания заведующих кафедрами неорганической химии и конференции «Посвящается 85-летию со дня рождения члена-корреспондента РАН Г.А. Крестова», Иваново. 2016. С. 29-30.

10. Старовойтов А.В., Чурсанов Ю.В., Луцик В.И., Красильникова Ю.А. Влияние образования смешаннолигандных комплексов на кинетику растворения золота // Сборник докладов VI Международной научной конференции «Химическая термодинамика и кинетика», Тверь. 2016. С. 257-258.

11. Чурсанов Ю.В., Старовойтов А.В., Красильникова Ю.А. Влияние образования разнолигандных комплексов на растворение золота // Материалы XV Международной научно-практической конференции «Научные

перспективы XXI века. Достижения и перспективы нового столетия», Новосибирск. 2015. Ч. 3. С. 113-117.

12. Старовойтов А.В., Чурсанов Ю.В., Красильникова Ю.А. Кинетика реакций растворения золота в системах тиоцианат-тиомочевина, тиоцианат-тиосульфат // Тезисы докладов Всероссийской научно-технической конференции молодых учёных. XXII Каргинские чтения с международным участием «Физика, химия и новые технологии», Тверь. 2015. С. 67.

Подписано в печать --.--.2020. Формат 60x84 ¹/₁₆.
Усл. печ. л. 1,25. Тираж 100. Заказ №---.
Редакционно-издательское управление
Тверского государственного университета
Адрес: 170100, г. Тверь, Студенческий пер. 12, корпус Б.
Тел. РИУ (4822) 35-60-63.