

**А. В. СТАНКЕВИЧ, Т. Н. ВОРОБЬЁВА, О. В. ЯКИМЕНКО**

**КИНЕТИКА КОНТАКТНОГО ВЫТЕСНЕНИЯ ЗОЛОТА  
АЛЮМИНИЕМ С ЦЕЛЬЮ РЕГЕНЕРАЦИИ ЗОЛОТА  
ИЗ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЦИАНИДНЫЕ  
КОМПЛЕКСЫ**

*Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь*

Переработка отходов драгоценных металлов — необходимая составляющая отрасли промышленности развитых стран. В Республике Беларусь с этой целью создано и успешно работает предприятие «Унидрагмет БГУ», на котором применяются как традиционные разработки, так и инновационные достижения сотрудников Белорусского государственного университета. Тем не менее, используемые технологии нуждаются в совершенствовании, требуется создание более простых универсальных материало- и энергосберегающих методов, отличающихся экологической безопасностью. Одной из важнейших задач является разработка научных основ и создание технологий извлечения золота из отработанных электролитов и промывных вод, обеспечивающих регенерацию не только золота, но и других компонентов раствора. При этом желательно обеспечить экспрессность процессов и возможность извлечения из электролитов сложного состава в широком диапазоне концентраций золота.

Одним из наиболее простых и дешевых методов извлечения золота из растворов является его контактное вытеснение (КВ) более активным металлом. Наиболее часто с этой целью используют цинк [1–4]. Реже для цементации золота используют железо [5, 6], алюминий [7, 8], магний [9], никель [10]. Вместе с тем промышленное применение процессов КВ алюминием для извлечения драгметаллов сдерживается по ряду причин.

Главным недостатком являются непроизводительные затраты металла-цементатора на реакцию восстановления водорода из растворов. К примеру, при извлечении золота из цианидных растворов практический расход цинка в десятки раз превышает теоретический [2]. Не меньше перерасход алюминия в щелочных тиосульфатных растворах [7].

Имеются сложности технического характера. Желательно, чтобы металл-цементатор не образовывал комплексов с лигандами, связывающими золото в перерабатываемых растворах, тем самым обеспечивая возможность возврата лигандов в производственный цикл.

При использовании растворов с цианидными комплексами золота такой возврат облегчает решение экологических проблем и задач утилизации побочных продуктов при извлечении золота.

Недостатком также является сильная зависимость скорости КВ от состояния металла-цементатора. Так, применение мелкодисперсного порошка алюминия невыгодно из-за низкой скорости осаждения золота по причине плохой смачиваемости алюминиевой пыли [2, 11, 12]. Металл-цементатор в виде пластин или крупных гранул также неэффективен из-за формирования на его поверхности плотных плёнок золота, рост которых быстро прекращается. Ограничения толщины образующихся плёнок (обычно до 0,1—0,3 мкм), обусловлены диффузионными затруднениями, особенно сильно проявляющимися при КВ золота, ионы которого связаны в прочные (обычно цианидные) комплексы [13]. Уменьшить диффузионные затруднения можно путём формирования рыхлых, пористых осадков, но это, как правило, достигается за счёт увеличения доли восстанавливаемого вместе с металлом водорода [14].

С учетом указанных выше достоинств и недостатков использования реакции КВ для извлечения золота из отработанных электролитов, а также сравнительного анализа характеристик металла-цементатора применение алюминия для КВ золота представляется перспективным. Алюминий — дешёвый металл, не образует прочных комплексов с лигандами, присутствие которых характерно для растворов золочения. Имеется большое количество отходов алюминия в виде обрезков, стружки, фольги. Соединения алюминия, образующиеся при вытеснении золота из растворов, могут использоваться в ряде отраслей, в частности, для очистки сточных вод.

Цель данной работы заключалась в исследовании кинетики КВ золота алюминием из растворов, содержащих цианидные комплексы золота, и определении условий, обеспечивающих наиболее быстрое и полное восстановление золота. Получение такого рода данных важно для оценки возможности регенерации золота из цианидных растворов простым и дешевым способом.

## **МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА**

Для анализа использовали растворы, моделирующие цианидные электролиты химического или электрохимического золочения. Содержание золота в них (в пересчете на металл) составляло около 4 г·дм<sup>-3</sup>. По причине наличия цианид-ионов реакцию КВ изучали в слабощелочных растворах при рН 10,2, чтобы исключить образование

цианистоводородной кислоты и замедлить восстановление водорода из воды.

В качестве цементатора использовали фольгу из алюминия марки АМГ9. Фольгу обрабатывали в 5 % растворе КОН в течение 20 с для удаления слоя оксида алюминия с поверхности. Температуру раствора при проведении кинетических исследований КВ поддерживали равной 5, 20, 40, 60, 80 °С.

С целью определения площади алюминиевой фольги, достаточной для полного извлечения золота, в исследуемый раствор последовательно погружали образцы фольги известной площади. Каждый образец находился в растворе до момента прекращения изменения его массы. Наступал момент, когда новый погружаемый образец золотом не покрывался. Суммарная площадь всех образцов до этого момента была минимальной достаточной для полного извлечения золота. Меньшая плотность загрузки не обеспечила бы полноты восстановления золота. При изучении кинетики алюминиевую фольгу брали в избытке.

Эффективность извлечения золота оценивали по его остаточной концентрации в растворе после обработки алюминиевой фольгой с минимальной достаточной площадью.

Определение содержания золота в растворе проводили методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) на приборе CARL-ZEISS AAS-1N (аналитическая длина волны  $\lambda = 486,6$  нм). Отбор проб для определения содержания золота в растворах на разных стадиях реакции КВ проводили через определённые промежутки времени.

Объем каждой пробы составлял 1 см<sup>3</sup>; суммарный объем всего отобранного раствора не превышал 8 % от исходного. Следовательно, изменение объема не могло существенно повлиять на результаты кинетических исследований.

При длительном протекании процесса цементации в растворах образуется осадок гидроксида алюминия. Адсорбция соединений золота на нем может привести к уменьшению конечной концентрации золота. Специально проведенная проверка показала, что значение концентрации золота в растворе до и после растворения осадка подщелачиванием раствора совпадают в пределах воспроизводимости аналитического определения, поэтому в дальнейшем поправку на адсорбцию золота не делали.

## **РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ**

Наблюдения показали, что в процессе КВ алюминиевая фольга, взятая в большом избытке, темнеет, а при маленькой площади загрузки

приобретает желтый оттенок. Тонкие и неплотные плёнки золота — темные, а более толстые и плотные пленки имеют цвет золота. Изменение внешнего вида фольги и концентрации золота хорошо заметны в интервале температур 20–80 °С. При 5 °С золото из растворов не выделяется, что определено как визуально, так и методом ААС.

Определено, что наиболее эффективно (быстро и полно) золото извлекается из растворов при рН 10,2 и 60 °С. Минимальная площадь фольги, достаточная для полного извлечения золота при этих условия, составляет 20 дм<sup>2</sup>·дм<sup>-3</sup>. При такой загрузке после 40 мин обработки фольги концентрация золота в пересчете на металл снижается с 3,85 г·дм<sup>-3</sup> до 7,7·10<sup>-2</sup> г·дм<sup>-3</sup>, т. е. в 50 раз. При более длительном пребывании алюминия в растворе осадить дополнительное количество золота не удастся; не увеличивает степень извлечения и введение новых образцов фольги.

В табл. 1 приведены результаты определения концентрации золота на различных стадиях его КВ из раствора при 60 °С в присутствии избытка алюминиевой фольги, загрузка которой составила 54 дм<sup>2</sup> дм<sup>-3</sup>

Таблица 1

**Концентрация золота в растворе на разных стадиях процесса КВ при 60 °с**

Время, мин	Концентрация золота, г·дм <sup>-3</sup>	$C_t/C_0 = \alpha$	$-\ln(\alpha)$	$1/C_t - 1/C_0$
0	3,8513	1	0	0
2	3,0830	0,8005	0,2225	0,0647
6	1,1721	0,3043	1,1895	0,5934
20	0,1920	0,0498	2,9982	4,9466
40	0,0817	0,0212	3,8524	11,9720

$C_0$  — начальная концентрация,  $C_t$  — концентрация к моменту времени

Для математического описания кинетики реакции выбраны два типа кинетических уравнений [15]:

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = -k_{\text{эффект}} \frac{S}{V} t, \quad (1)$$

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = -\frac{S_0}{V} k_{\text{уоддддд}} t + \frac{k_{\text{уоддддд}} \cdot k_{\text{пассивац}}}{2V} t^2, \quad (2)$$

где  $k_{\text{эффект}}$ ,  $k_{\text{уоддддд}}$ ,  $k_{\text{пассивац}}$  — константы скорости реакции.

Оба уравнения соответствуют уравнению первого порядка, но в (2), согласно рекомендациям [15], учтено уменьшение площади поверхности алюминия в ходе КВ. Как правило, такое уменьшение обусловлено пассивацией, но в нашем случае наиболее вероятным является уменьшение площади микроанодных участков поверхности алюминия.

Для оценки параметров констант реакции расчеты проводили в программе Mathematica 5.0, в пакете Statistic.

Уравнение (1) имеет вид  $y = -0,1086x$ , коэффициент корреляции  $R^2 = 0,95$ , где  $y = \ln \frac{C_0}{C_t}$ ;  $x = t$ ;  $\frac{S}{V} \cdot k_{\text{эффект}} = 0,1086$ .

Тогда с учётом площади поверхности алюминия и объема раствора  $k_{\text{эффект}} = 0,0201 \pm 1,50 \cdot 10^{-4} \text{ см} \cdot \text{мин}^{-1}$ .

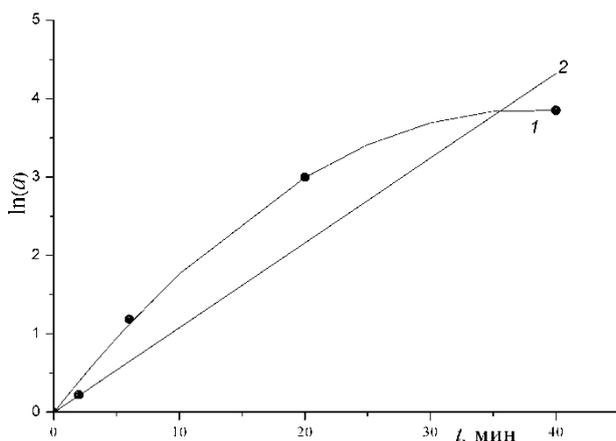


Рис. 1 Кинетические кривые реакции КВ золота алюминием из раствора при 60 °С: 1 — в соответствии с уравнением (1), 2 — в соответствии с уравнением (2), точки — экспериментальные данные

На рис. 1 показано, что кривая линейной зависимости  $y$  от  $x$  согласно уравнению (1) недостаточно точно совпадает с экспериментальными данными.

Приняв, что скорость реакции КВ подчиняется законам формальной кинетики для реакций нулевого порядка согласно уравнению (2), после его математической обработки получаем зависимость:

$$y = 0,20350x - 0,002679x^2, \text{ коэффициент корреляции } R^2 = 0,99,$$

где  $y = \ln \frac{C_0}{C_t}$ ;  $x = t$ ;  $\frac{S}{V} \cdot k_{\text{эффект}} = 0,20350$ ;  $\frac{k_{\text{пассивац}} \cdot k_{\text{аннеао}}}{2 \cdot V} = 0,002679$ ,

с учетом значений  $S_0$  и  $V$ ,  $k'_{\text{эффект}} = 0,0376 \pm 0,0017 \text{ (см} \cdot \text{мин}^{-1}\text{)}$ ,  $k_{\text{пассивац}} = 5,687 \pm 0,00045 \text{ см}^2 \cdot \text{мин}^{-1}$ .

Из данных рис. 1 и значений коэффициентов корреляции следует, что уравнение (2) значительно лучше описывает экспериментальные результаты. Это подтверждает предположение о сокращении площади поверхности реакции в процессе КВ.

Аналогичное исследование кинетики реакции КВ золота алюминием было проведено и при других температурах растворов. Результаты представлены в табл. 2. На рис. 2, а и б приведены кинетические кривые соответствующих реакции КВ для разных температур. Результаты свидетельствуют о том, что оба предложенных уравнения адекватно описывают процесс, но уравнение (2) более точно соответствует экспериментальным данным.

Таблица 2

## Кинетические параметры системы при разных температурах растворов

Температура	$C/C_0 = \alpha^*$	$k_{\text{эффект}} \text{ см}^1 \cdot \text{мин}^{-1}$	$k'_{\text{эффект}} \text{ см}^1 \cdot \text{мин}^{-1}$	$K_{\text{пассив}} \text{ см}^2 \cdot \text{мин}^{-1}$
5	-	-	-	-
20	0,2936	0,00	0,00654	3,086
40	0,0455	0,01008	0,0170	3,184
60	0,0212	0,02012	0,0376	5,687
80	0,0229	0,03982	0,0688	10,55

\* – на момент окончания реакции

Из значений  $\alpha$  в табл. 2 следует, что степень извлечения золота зависит от температуры раствора и резко возрастает с повышением температуры от 5 до 60 °С. Дальнейший рост температуры приводит к несколько худшим результатам, что может быть связано с особенностями микроструктуры растущих плёнок золота при разной температуре. Константы скорости реакций повышаются с повышением температуры.

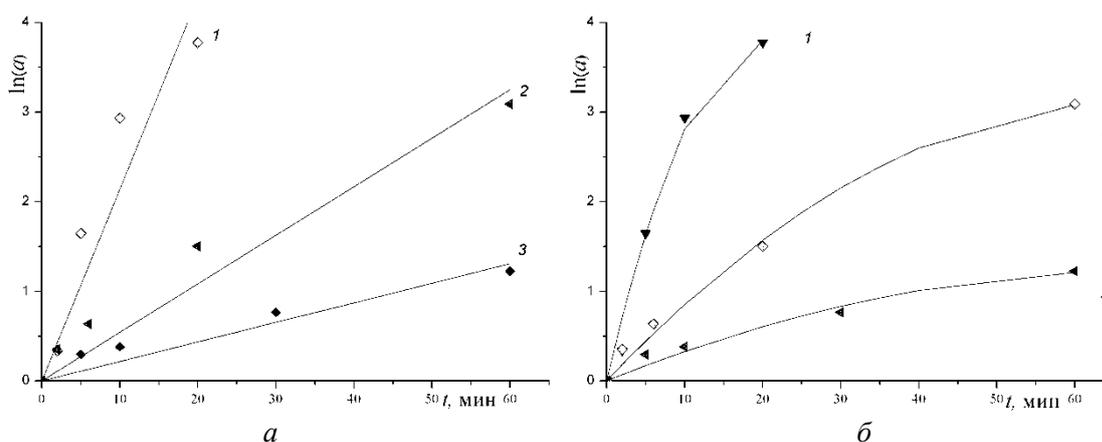


Рис. 2. Кинетические кривые реакции КВ золота алюминием:

1, 2, 3 — температура растворов 20, 40 и 80 °С соответственно;

а — кривые описаны уравнением (1), б — кривые описаны уравнением (2);

точки на кривых — экспериментальные данные

На основании этих данных можно рассчитать энергию активации процесса, пользуясь уравнением Аррениуса:

$$K_t = K_0 e^{E_a/RT}, \quad (3)$$

где  $K$  — константа скорости при температуре  $T$ ,  $E_a$  — энергия активации,  $R$  — универсальная газовая постоянная.

На рис. 3 представлены кривые логарифмической зависимости  $\ln K$  от  $1/T$ . По тангенсу угла наклона кривых были найдены энергии активации, соответствующие расчетам  $k_{\text{эффект}}$  по уравнениям (1) и (2). Значения энергии активации оказались равными  $E_a = 32,40 \pm 0,24$

кДж/моль и  $E_a = 33,880 \pm 0,089$  кДж/моль соответственно. Отметим, что эти результаты не позволяют судить о том, к какой стадии процесса относятся найденные величины, поэтому энергию активации в данном контексте следует понимать, как величину, характеризующую степень затрудненности протекания реакции.

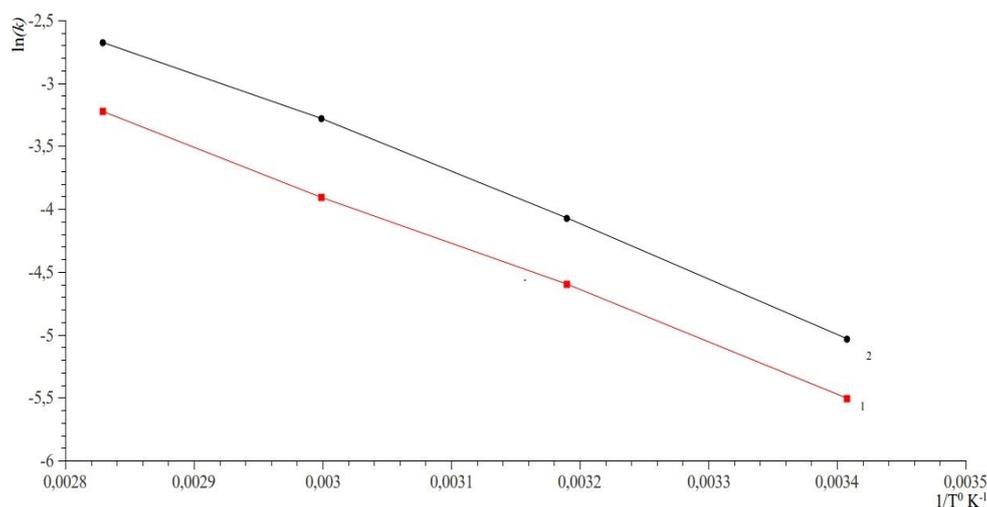


Рис. 3. График Аррениуса: для  $k_{\text{эффект}}$ , найденных по уравнениям (1) и (2): кривые (1) и (2) соответственно

## ВЫВОДЫ

1. Изучена кинетика контантного вытеснения золота алюминиевой фольгой из растворов, содержащих цианидные комплексы золота, в интервале температура 5–80 °С. Подобранны формально-кинетические уравнения, адекватно описывающие процесс КВ как реакцию первого порядка, скорость которой зависит от площади поверхности алюминия, а реакционноспособная площадь сокращается по мере протекания реакции.

2. Определена энергия активации, которая характеризует степень затрудненности процесса выделения золота и имеет значения в пределах от 32,4 до 33,9 кДж·моль<sup>-1</sup>.

3. Установлена возможность извлечения золота из щелочных цианидных растворов методом контактного вытеснения с использованием алюминиевой фольги. Определено, что остаточная концентрация золота не превышает  $7,7 \cdot 10^{-2}$  г·дм<sup>-3</sup>, причем восстанавливается 98 % золота.

4. Выявлены конкретные условия проведения процесса КВ для наиболее быстрого и полного восстановления золота, которыми

являются, температура раствора 60 °С, рН ~ 10, площадь поверхности алюминиевой фольги 20 дм<sup>2</sup>·дм<sup>-3</sup>.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Алканцев М. И. Процессы цементации в цветной металлургии / М.: Металлургия, 1981. 116 с.
2. Масленицкий И. Н. Металлургия благородных металлов / Чугаев Л. В., Борбат В. Ф. и др. / Под редакцией Л. В Чугаева. М.: Металлургия, 1987. 432 с.
3. Miller J. D., Wan R. Y., Parga J. R. // Hydrometallurgy. 1990. Vol. 24, P. 373–392.
4. Hsueh Y. J., Tran T. // Minerals Engineering. 1996. Vol. 9. P. 1–13.
5. Zhang H. G., Doyle J. A., Kenna C. C., et al // Electrochimica Acta. 1996. Vol. 41. P. 389–395.
6. Zhike Wang, Donghui Chen, Liang Chen // Minerals Engineering. 2000. Vol. 20. P. 581–590.
7. Zhike Wang, Donghui Chen, Liang Chen // Hydrometallurgy. 2007. Vol. 89. P. 196–206.
8. Буркат Г. К. Серебрение, золочение, палладирование и родирование. Л.: Машиностроение, Ленингр. отд–ние, 1984. 86 с.
9. Кунтый О. И., Зозуля Г. И., Курилец О. Г // Цветная металлургия. 2007. Т. 6. С. 31–36.
10. Despic A. R, Draic D. M., Sepa D. // Electrochimica Acta. 1966. Vol. 11. P. 507–515.
11. Емельянов Ю. Е., Татаринов А. П., Бывальцев В. Я. // Пат. 2087567 РФ. 1997.
12. Richard A. // Pat. 4082546 US. 1976.
13. Vorobyova T. N., Poznyak S. K., Rimskaya A. A. // Met. Finish. 2002. Vol. 100, P. 26–28.
14. Tselesh A. S., Lee H. K., Vorobyova. T. N. // Trans. Inst. Met. Finish. 2006. Vol. 84. P. 206–208.
15. Guerra E., Dreisinger D.B. // Hydrometallurgy. 1999. Vol. 51. P. 155–172.

Поступила в редакцию 2.09.2010.

УДК 621.793:546.59

*Станкевич А. В., Воробьёва Т. Н., Якименко О. В.* **Кинетика контактного вытеснения золота алюминием с целью регенерации золота из растворов, содержащих цианидные комплексы** // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 7. Минск, 2011. С.

Изучена кинетика контактного вытеснения золота алюминиевой фольгой из щелочных электролитов, содержащих цианидные комплексы. Показано, что процесс описывается кинетическим уравнением реакции первого порядка, скорость которого зависит от площади поверхности алюминиевой фольги, изменяющейся во времени в связи с сокращением фронта реакции. Определена энергия активации которая составляет 32,4–33,9 кДж·моль<sup>-1</sup>. Результаты свидетельствуют о целесообразности регенерации золота из цианидных растворов методом контактного вытеснения алюминиевой фольгой при её загрузке не менее 20 дм<sup>2</sup>·дм<sup>-3</sup> в интервале температур 20 – 80 °С (оптимально 60 °С), причём восстанавливается 98 % золота остаточная концентрация золота не превышает 7,7·10<sup>-2</sup> г·дм<sup>-3</sup>.

Библиогр. 15 назв., ил. 3, табл. 2.

*Stankevich A. V., Vorobyova T. N., Yakimenko O. V.* **Kinetics of gold cementation with aluminium on purpose to recover gold from solutions of cyanide complexes** // Sviridov Readings. Iss. 7. Minsk, 2011. P.

Kinetics of gold cementation with aluminium foil from alkaline solutions containing cyanide complexes has been studied. It has been shown that the process submits to the first-order reaction kinetics, the rate of which depends on the surface area of aluminium foil. Surface area is varying owing to a decrease in the reaction front. The activation energy was found to be 32,4–33,9 kJ mol<sup>-1</sup>. The results show the practicability of gold cementation by aluminium foil at its filling not less than 20 dm<sup>2</sup>·dm<sup>-3</sup>, temperature range 20–80 °C (60 °C optimal). Under this conditions 98 % of gold were reduced and the residual concentration does not exceed 7,7·10<sup>-2</sup> g·dm<sup>-3</sup>.