

**КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ ЗОЛОТА В ВОДНОЙ СИСТЕМЕ
ТИОМОЧЕВИНА–ТИОСУЛЬФАТ С ОКИСЛИТЕЛЕМ Fe(III)ЭДТА****Ю.В. Чурсанов, В.И. Луцик, А.В. Старовойтов**

Юрий Валентинович Чурсанов, Владимир Иванович Луцик *, Анатолий Владимирович Старовойтов
Кафедра химии, Тверской государственный технический университет, наб. Афанасия Никитина, 22,
Тверь, Российская Федерация, 170026
E-mail: Yury.Chursanov@yandex.ru, vlutsik@list.ru *, AVStarovoytov7@yandex.ru

Исследованы кинетические закономерности растворения золота при окислении в водных растворах, содержащих тиомочевину и тиосульфат натрия. В качестве окислителя использовали комплекс железа (III) с этилендиаминтетраацетатом. Тиомочевина и ионы тиосульфата являются лигандами в реакциях комплексообразования с золотом. Особенностью данной системы реагентов является возможность образования как монолигандных, так и гетеролигандных комплексов Au(I), а также возможность регенерации окислителя – комплекса железа с ЭДТА кислородом воздуха. Методом вращающегося диска исследовано влияние состава смешанного растворителя на кинетические характеристики и механизм реакции. Определено влияние величины pH на стабильность тиосульфата и скорость растворения золота. Показано, что применение разнородных комплексантов сопровождается синергетическим увеличением скорости растворения, связанное с повышенной прочностью образующихся гетеролигандных комплексов. Изучено влияние гидродинамических условий на кинетику растворения: установлен диффузионный режим процесса, экспериментальная энергия активации – 28,1 кДж/моль. Диффузионное лимитирование обусловлено медленным отводом продуктов реакции – соединений Au(I) от поверхности твердой фазы. Образование более прочных, чем гомолигандные, гетеролигандных комплексов золота приводит к росту их концентрации у поверхности металла, что вызывает увеличение скорости диффузии комплексных ионов металла в раствор. Отмечено образование пленки твердых продуктов реакции на поверхности золота. Для ее идентификации получены ИК-спектры отражения полированной поверхности золота после травления в изученной системе. На спектрах наблюдается сильная полоса поглощения в области 808–762 см⁻¹. Поглощение в этой области связано с валентными симметричными колебаниями связи группы –C=S адсорбированных или химически связанных с поверхностью молекул тиомочевины и продуктов ее окисления. В зависимости от состава раствора и температуры происходит смещение максимума пика, а также изменяется его интенсивность.

Ключевые слова: золото, тиомочевина, тиосульфат, Fe(III)ЭДТА, кинетика растворения, вращающийся диск, гетеролигандные комплексы

DISSOLUTION KINETICS OF GOLD IN SYSTEM THIOUREA–THIOSULFATE WITH OXIDANT OF Fe(III)EDTA

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

Yury V. Chursanov, Vladimir I. Lutsik *, Anatoly V. Starovoytov

Department of Chemistry, Tver State Technical University, Afanasiya Nikitina st., 17, Tver, 170026, Russia

E-mail: Yury.Chursanov@yandex.ru, vlutsik@list.ru *, AVStarovoytov7@yandex.ru

Cyanidation remains the predominant technology for the dissolution of gold from mineral raw materials. Environmental and technological disadvantages in the use of cyanides are the cause of the development of alternative systems, which include reagent-oxidant and reagent-complexant. A special place is occupied by the solvents, in which the formation of heteroligand complexes of gold is possible. Thus due to the formation of more durable compounds the rate of dissolution of the metal increases. In this work, as the ligands the thiourea and the ions of thio-sulfate in the form of sodium salt were used, as the oxidant – complex of the iron (III) and EDTA. The influence of the mixed solvent composition on the kinetic characteristics and the reaction mechanism was studied by the rotating disc method. To confirm the role of different ligand complexes, the dependence of the dissolution rate of gold by the mixed system – thiosulphate and thiourea in the isomolar series, was determined. With a constant total ligands concentration, the molar ratio of reagents was changing. On the basis of the data obtained, a mathematical model of the process of oxidative dissolution of gold is proposed. A characteristic feature of the calculated results is a substantial increase in the reaction constants for the formation of heteroligand complexes, which confirms their role in the process of gold oxidation. The influence of pH and concentration of oxidant and ligand-forming substances on the kinetics of gold dissolution is established. To elucidate the mechanism of the limiting stage of the heterophase process, the experimental activation energy is calculated and the effect of the disk rotation frequency on the dissolution rate is studied. The experimental activation energy is 28.1 kJ/mol. The order by the disk rotation frequency is 0.35. Evaluation of the contribution of the diffusion and kinetic components of rate is estimated on the basis of the modified Levich equation for the mixed regime. Diffusion component of rate is almost an order of magnitude smaller than the kinetic one. Calculation of the diffusion flux of the supplied reagents showed that the only process that inhibits mass transfer is the diffusion of the reaction products from the surface of the rotating disc. The formation of more durable heteroligand complexes and a greater equilibrium constant of the oxidation reaction lead to an increase in the concentration of products at the surface and, consequently, to an increase in the rate of diffusion of the metal into the solution. An important factor affecting the oxidation of gold in the system studied is the formation of intermediate solid reaction products on the metal surface. To identify solid products, IR spectra of reflection of polished gold surface after etching in the system studied were obtained. A strong absorption band in the 808-762 cm⁻¹ region is observed on the spectra. Absorption in this region is associated with valence symmetrical vibrations of the bond of the –C = S group adsorbed or chemically bound to the surface of the molecules of thiourea and its oxidation products. Depending on the composition of the solution and the temperature, the maximum of the peak shifts, and its intensity also changes. This can be explained by a change in the composition of the adsorbed compounds. The efficiency of regeneration of the oxidant Fe(III)EDTA by oxygen in thiourea-thiosulfate solution has been showed.

Key words: gold, heteroligand gold complexes, thiourea, thiosulfate, synergistic effect, rotating disc, dissolution kinetics

Для цитирования:

Чурсанов Ю.В., Луцик В.И., Старовойтов А.В. Кинетика растворения золота в водной системе тиомочевина–тиосульфат с окислителем Fe(III)ЭДТА. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 12. С. 94–100

For citation:

Chursanov Yu.V., Lutsik V.I., Starovoytov A.V. Dissolution kinetics of gold in system thiourea–thiosulfate with oxidant of Fe(III)EDTA. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 12. P. 94–100

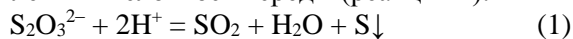
ВВЕДЕНИЕ

Изучение кинетики растворения золота является важным аспектом совершенствования и интенсификации гидрометаллургических процессов извлечения золота. В настоящее время цианирование остается преобладающей технологией извлечения золота из минерального сырья. Экологические и технологические недостатки использования цианидов являются причиной разработки альтернативных систем, которые включают реагент-окислитель и реагент-комплексант. В такой системе должны образовываться достаточно прочные комплексы золота, в результате чего возможно окисление металла и переход его в раствор. Особое место занимают растворители, в которых возможно образование гетеролигандных комплексов золота. Гетеролигандные комплексы часто обладают большей прочностью, чем гомолигандные [1, 2]. За счет большей прочности соединений растет скорость растворения металла, например, это характерно для смеси тиоцианата и тиомочевины (окислитель – соли Fe^{3+}) [3-7].

В данной работе использован водный раствор, где в качестве лигандов использовали тиомочевину (**Tu**) и ионы тиосульфата в виде натриевой соли (**Ts**), в качестве окислителя – комплекс железа(III) и этилендиамина тетраацетата (Fe(III)ЭДТА). Исследовано влияния соотношения комплексообразующих реагентов на кинетические характеристики и механизм реакции. Литературные данные о составе гетеролигандных комплексов в изученной системе отсутствуют.

В работах по растворению золота в тиосульфатных растворах с использованием в качестве окислителя комплексов трехвалентного железа отмечено положительное влияние небольшого количества тиомочевины, которая меняет механизм реакции комплексообразования и резко повышает скорость растворения золота [8-13].

Особенностью тиосульфатных растворов является ускорение деструкции тиосульфат-иона при усилении кислотности среды (реакция 1):



Известно, что тиосульфат-ион обладает восстановительными свойствами, но ион железа (III) в составе комплекса с ЭДТА не проявляет реакционной активности в отношении тиосульфат-иона [14]. Таким образом, использование комплекса Fe(III)ЭДТА позволяет повысить устойчивость растворов за счет снижения окислительно-восстановительного потенциала и степени гидролиза железа в слабокислых и нейтральных растворах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

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 полировали. Техника подготовки образцов и проведения опытов описана в [4].

Параметры проведения большинства экспериментов: $C_{\text{Tu}} - 0,25 \text{ M}$; $C_{\text{Ts}} - 0,25 \text{ M}$; концентрация комплексоната железа(III) – 0,01 M; температура – 298 K; частота вращения диска – 10 c^{-1} ; $\text{pH} = 5,00$. Изменение в параметрах для конкретных экспериментов указано дополнительно. Требуемое значение pH задавали с помощью ацетатного буфера.

Скорость реакции (v , моль·дм⁻²·с⁻¹) определяли по количеству золота, перешедшего в раствор:

$$v = \frac{dC_{\text{Au}}}{dt} \cdot \frac{V}{S},$$

где C_{Au} – концентрация золота, моль/дм³; t – 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 теллуром. Количественное определение золота проводили фотоколориметрическим методом с тиокетоном Михлера [15]. Для анализа промежуточных продуктов реакции, образующихся на поверхности образца, использовали отражательную ИК-спектроскопию. Спектры получены на Фурье-спектрометре ФСМ1201 (диапазон: 400-4000 см⁻¹; разрешение: 4 см⁻¹; интерферометр с самокомпенсацией, детектор LiTaO_3), включая базовое программное обеспечение FSpec с приставкой скользящего отражения с углом 80°.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследовано влияние pH раствора на скорость растворения золота (рис. 1) и на стабильность тиосульфата. Наблюдаемое падение скорости по мере роста pH связано, главным образом, с изменением окислительно-восстановительного потенциала за счет образования гидросокомплексонатов железа(II) и (III) [16, 17].

Деструкция тиосульфата согласно уравнению (1) ограничивает область используемых значений pH . Минимально допустимая величина pH , которая обеспечивает высокую скорость и одновременно достаточную стабильность реагентов, равна 5.

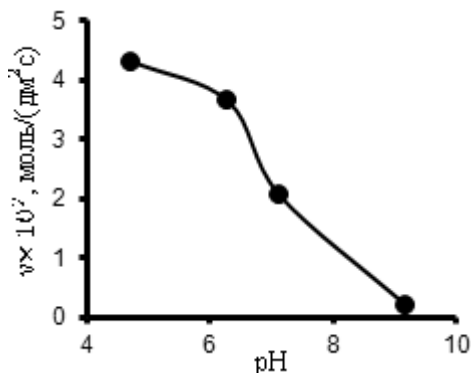
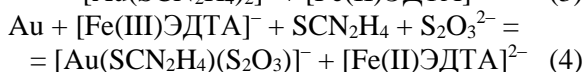
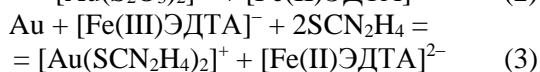
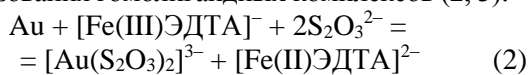


Рис. 1. Влияние pH раствора на скорость растворения золота $C_{Tu} = 0,25$ М; $C_{Ts} = 0,25$ М; $C_{Fe(III)EDTA} = 0,01$ М; $T = 298$ К; $n = 10$ с⁻¹

Fig. 1. The effect of solution pH on the rate of gold dissolution $C_{Tu} = 0.25$ M; $C_{Ts} = 0.25$ M; $C_{Fe(III)EDTA} = 0.01$ M; $T = 298$ K; $n = 10$ s⁻¹

Проведен расчет потенциала на основе данных публикации [16], в которой указан состав комплексных соединений при различном значении pH и их константы образования. Потенциал пары Fe(III)ЭДТА/Fe(II)ЭДТА при pH = 5,00 равен 0,134 В.

Переход золота в раствор в системе тиосульфат-тиомочевина возможен как результат трех параллельных реакций. Одновременно с образованием гетеролигандных (4) протекают реакции образования гомолигандных комплексов (2, 3):



Для подтверждения роли разнолигандных комплексов определяли зависимость скорости растворения золота смешанной системой – тиосульфат и тиомочевина в изомолярной серии. При постоянной суммарной концентрации лигандов, равной 0,50 М, изменяли молярные доли реагентов (рис. 2).

Для описания полученной кривой применена математическая модель, включающая сумму скоростей параллельных реакций, и имеющая вид:

$$v = k_1 C_{Ts}^m + k_2 C_{Tu}^p + k_3 C_{Ts}^q C_{Tu}^r,$$

где k_1 и k_2 – константы скорости реакции растворения с образованием тиосульфатного и тиомочевинного комплексов; k_3 – разнолигандного комплекса.

В результате получена математическая модель процесса:

$$v = 1,046 \cdot 10^{-7} C_{Tu}^{0,85} + 58,48 \cdot 10^{-7} C_{Tu}^{0,78} C_{Ts}^{1,16}$$

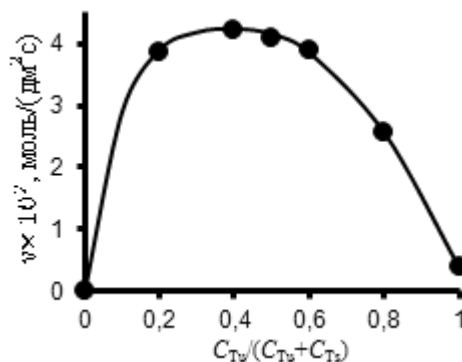


Рис. 2. Зависимость скорости растворения золота от мольной доли концентрации тиомочевины $C_{Ts} + C_{Tu} = 0,5$ М; $C_{Fe(III)ЭДТА} = 0,01$ М; $T = 298$ К; $n = 10$ с⁻¹; pH = 5,00

Fig. 2. Dependence of the dissolution rate of gold on the molar ratio of the concentrations of thiosulphate and thiourea $C_{Ts} + C_{Tu} = 0.5$ M; $C_{Fe(III)EDTA} = 0.01$ M; $T = 298$ K; $n = 10$ s⁻¹; pH = 5.00

Значения констант и порядков реакции рассчитаны методом нелинейной аппроксимации по алгоритму Левенберга – Марквардта (ПО для анализа и визуализации научных и статистических данных SigmaPlot). Вклад в суммарную скорость реакции образования однолигандного тиосульфатного комплекса ниже погрешности расчета, т.е. $k_1 = 0$. Влияние разнолигандных комплексов подтверждает рассчитанная по модели величина константы скорости соответствующей реакции ($58,48 \cdot 10^{-7}$ дм^{3,82}/((моль^{0,94}·с)), значительно превышающая скорость образования монолигандного комплекса.

Влияние концентрации окислителя на скорость растворения золота изучали в диапазоне ее значений 0,001-0,04 М. При этом в течение эксперимента осуществляли барботирование азота через раствор для нейтрализации действия растворенного кислорода воздуха. На участке от 0,001 М до 0,01 М порядок по концентрации железа равен 0,63. При концентрациях соли железа более 0,01 М порядок 0,30.

Влияние концентрации лигандов на скорость растворения золота изучали в пределах от 0 до 0,6 М, фиксируя концентрацию второго реагента на уровне 0,25 М. Результаты приведены на рис. 3 и 4. Графики зависимости нелинейные, для низких концентраций лигандов (менее 0,2 М) порядки по концентрации составляют $C_{Tu}^{0,8}$ и $C_{Ts}^{0,5}$. Снижение порядка с ростом концентрации до нулевого связано с недостатком окислителя на реакционной поверхности. Это явление характерно для гетерогенных реакций с участием двух или более реагентов [4].

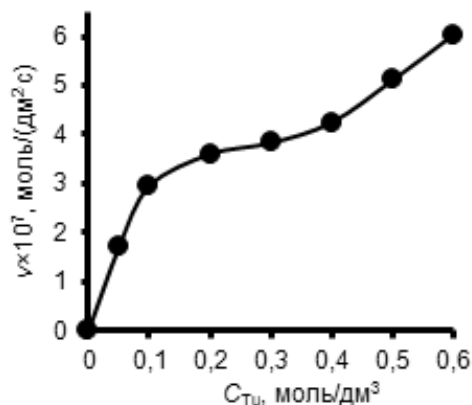


Рис. 3. Влияние концентрации тиомочевины на скорость растворения золота $C_{Ts} = 0,25$ M; $C_{Fe(III)ЭДТА} = 0,01$ M; $T = 298$ K; $n = 10$ с⁻¹; pH = 5,00

Fig. 3. The effect of thiourea concentration on the rate of gold dissolution $C_{Tu} = 0.25$ M; $C_{Fe(III)EDTA} = 0.01$ M; $T = 298$ K; $n = 10$ s⁻¹; pH = 5.00

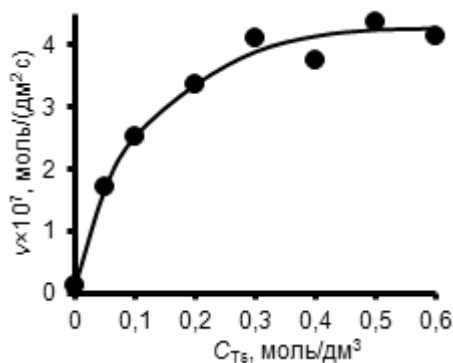


Рис. 4. Влияние концентрации тиосульфат-ионов на скорость растворения золота $C_{Tu} = 0,25$ M; $C_{Fe(III)ЭДТА} = 0,01$ M; $T = 298$ K; $n = 10$ с⁻¹; pH = 5,00

Fig. 4. The effect of concentration of thiosulphate on the rate of gold dissolution $C_{Tu} = 0.25$ M; $C_{Fe(III)EDTA} = 0.01$ M; $T = 298$ K; $n = 10$ s⁻¹; pH = 5.00

Для выяснения механизма лимитирующей стадии гетерофазного процесса рассчитана экспериментальная энергия активации и изучено влияние частоты вращения диска на скорость растворения. Экспериментальная энергия активации составляет 28,1 кДж/моль; порядок по частоте вращения диска – 0,35. Эти величины характерны для смешанного режима, когда скорости кинетической и диффузионных стадий сравнимы по величине. Оценка вклада диффузионной и кинетической составляющей скорости произведена на основе методики расчета этих потоков согласно уравнению Левича для смешанного режима [18]. Модифицированное уравнения Левича для смешанного режима имеет вид [19]:

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{кин}} + \frac{1}{v_{диф}} \cdot \frac{1}{n^{0,5}},$$

где n – частота вращения диска. Значения $v_{кин}$ и $v_{диф}$ определены из графика в координатах $1/v - 1/n^{0,5}$ и составляют $1,12 \cdot 10^{-6}$ и $1,84 \cdot 10^{-7}$ 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:

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

(концентрация Fe(III)ЭДТА $C = 1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/см³; $D = 4,67 \cdot 10^{-6}$ см²/с (использован коэффициент диффузии иона Fe³⁺); кинематическая вязкость $\nu = 0,01$ см²/с, частота вращения диска 10 с⁻¹ или $62,8$ рад/с) и составляет $2,96 \cdot 10^{-6}$ моль/(дм²·с). Это значение почти на порядок выше экспериментальной скорости растворения ($4,038 \cdot 10^{-7}$ моль/(дм²·с)) при тех же условиях. Поскольку диффузионный поток лигандов еще выше (для тиомочевины $1,31 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм²·с) при $0,25$ M), 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.

Сравнительные кинетические данные систем с участием тиомочевины представлены в таблице (применены сокращенные обозначения тиоцианат-ионов (SCN⁻) – «Тсу» и формадин дисульфида – «FDS»).

Таблица

Кинетические параметры процесса растворения золота в системах, содержащих тиомочевину
Table. Kinetic parameters of the process of gold dissolution in systems containing thiourea

Система	Окислитель	E, кДж/моль	Режим
Tu [20]	Fe(III)	58,1	Кин
Tu [21]	FDS	43,4	Кин
Тсу+Tu [4]	Fe(III)	21,6	Смеш
Ts+Tu	Fe(III)ЭДТА	28,1	Диф

Важным фактором, оказывающим влияние на процесс окисления золота в изученной системе, является образование на поверхности металла промежуточных твердых продуктов реакции. Они наблюдаются в виде пленки на поверхности диска, но судя по кинетическим характеристикам процесса, пленка не вызывает пассивации или диффузионного торможения. Для идентификации твердых продуктов получены ИК спектры отра-

жения полированной поверхности золота после травления в изученной системе. На спектрах наблюдается сильная полоса поглощения в области 808-762 см^{-1} . Поглощение в этой области связано с валентными симметричными колебаниями связи группы $-\text{C}=\text{S}$ адсорбированных или химически связанных с поверхностью молекул тиомочевины и продуктов ее окисления. При увеличении концентрации и температуры происходит смещение колебаний связи в низкочастотную область. Это может быть объяснено изменением состава адсорбированных соединений.

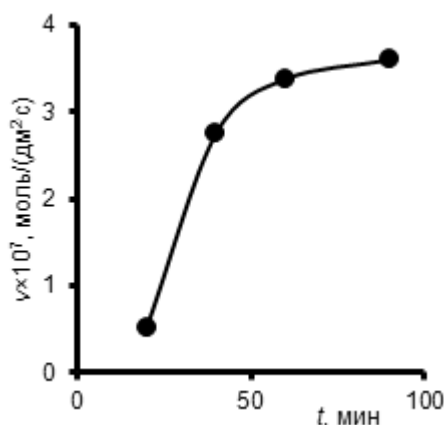


Рис. 5. Зависимость скорости растворения золота от продолжительности предварительной продувки воздухом для регенерации Fe(III)ЭДТА $C_{\text{Tu}} = 0,25 \text{ M}$; $C_{\text{TS}} = 0,25 \text{ M}$; $C_{\text{Fe(II)ЭДТА}} = 0,01 \text{ M}$; $T = 298 \text{ K}$; $n = 10 \text{ c}^{-1}$; $\text{pH} = 5,00$
 Fig. 5. The dependence of the rate of gold dissolution on the duration of provisional air blowing for regeneration of Fe(III)EDTA $C_{\text{Tu}} = 0.25 \text{ M}$; $C_{\text{TS}} = 0.25 \text{ M}$; $C_{\text{Fe(II)EDTA}} = 0.01 \text{ M}$; $T = 298 \text{ K}$; $n = 10 \text{ s}^{-1}$; $\text{pH} = 5.00$

Исследована эффективность регенерации Fe(III)ЭДТА в тиомочевино-тиосульфатном растворе. Известно, что комплексопат железа(II) не-

устойчив и легко окисляется кислородом воздуха до комплекса железа(III) [17]. Раствор, содержащий $C_{\text{TS}} = 0,25 \text{ M}$; $C_{\text{Tu}} = 0,25 \text{ M}$ и ион двухвалентного железа в виде комплекса $C_{\text{Fe(II)ЭДТА}} = 0,01 \text{ M}$ при $\text{pH} = 5$ продували воздухом, после чего определяли скорость растворения золотого диска в этом растворе.

Влияние продолжительности предварительного барботирования воздуха на скорость растворения золота (рис. 5) показывает, что через 90 мин скорость растворения соответствует окислению около 90% Fe(II)ЭДТА. Таким образом, возможен процесс растворения золота, где основным окислителем является кислород воздуха, а Fe(III)ЭДТА выступает как промежуточный окислитель с высокой кинетической активностью.

ВЫВОДЫ

Растворение золота в системе тиосульфат – тиомочевина – Fe(III)ЭДТА сопровождается образованием гетеролигандных комплексов золота. Величины порядка реакции по частоте вращения диска 0,35, эмпирическая энергии активации 28,1 кДж/моль, соотношение диффузионной и кинетической составляющих скорости растворения, а также расчет диффузионных потоков реагентов свидетельствуют о лимитировании процесса диффузией продуктов реакции от границы раздела фаз. Образование гетеролигандных комплексов, сопровождаемое ускорением процесса растворения, и эффективная регенерация окислителя кислородом воздуха делает возможным разработку новых технологических процессов в гидрометаллургии золота.

ЛИТЕРАТУРА

1. Perera W.N., Senanayake G., Nicol M.J. Interaction of gold(I) with thiosulfate-sulfite mixed ligand systems. *Inorg. Chim. Acta*. 2005. V. 358. P. 2183–2190. DOI: 10.1016/j.ica.2004.09.058.
2. Бектурганов Н.С., Гоголь Д.Б., Бисенгалиева М.Р., Мукусева А.С., Койжанова А.К., Осиповская Л.Л. Расчет термодинамических свойств комплексов золота и серебра смешанного состава. *Журн. неорг. химии*. 2014. Т. 59. № 4. С. 492–499.
3. Yang X., Moats M.S., Miller J.D., Wang X., Shi X., Xu H. Thiourea-thiocyanate leaching system for gold. *Hydrometallurgy*. 2011. V. 106. N 1–2. P. 58–63. DOI: 10.1016/j.hydromet.2010.11.018.
4. Чурсанов Ю.В., Луцик В.И., Старовойтов А.В., Поташников Ю.М. Кинетика окислительного растворения золота в смеси тиоцианата и тиомочевины. *Вестн. ТвГУ. Сер. Химия*. 2015. № 2. С. 52–60.
5. Zhang J., Shen S., Cheng Y., Lan H., Hu X., Wang F. Dual lixiviant leaching process for extraction and recovery of gold from ores at room temperature. *Hydrometallurgy*. 2014. V. 144–145. P. 114–123. DOI: 10.1016/j.hydromet.2014.02.001.

REFERENCES

1. Perera W.N., Senanayake G., Nicol M.J. Interaction of gold(I) with thiosulfate-sulfite mixed ligand systems. *Inorg. Chim. Acta*. 2005. V. 358. P. 2183–2190. DOI: 10.1016/j.ica.2004.09.058.
2. Bekturganov N.S., Gogol D.B., Bisengaliyeva M.R., Mukusheva A.S., Koizhanova A.K., Osipovskaya L.L. Thermodynamic properties calculation of mixed gold and silver complexes. *Zhurn. Neorg. Khim.* 2014. V. 59. N 4. P. 492–499 (in Russian).
3. Yang X., Moats M.S., Miller J.D., Wang X., Shi X., Xu H. Thiourea-thiocyanate leaching system for gold. *Hydrometallurgy*. 2011. V. 106. N 1–2. P. 58–63. DOI: 10.1016/j.hydromet.2010.11.018.
4. Chursanov Yu.V., Lutsik V.I., Starovoytov A.V., Potashnikov Yu.M. The kinetics of gold oxidative dissolution by thiourea-thiocyanate system. *Vestn. TvGU. Ser. Khimiya*. 2015. N 2. P. 52–60 (in Russian).
5. Zhang J., Shen S., Cheng Y., Lan H., Hu X., Wang F. Dual lixiviant leaching process for extraction and recovery of gold from ores at room temperature. *Hydrometallurgy*. 2014. V. 144–145. P. 114–123. DOI: 10.1016/j.hydromet.2014.02.001.

6. **Yang X., Moats M.S., Miller J.D.** Gold dissolution in acidic thiourea and thiocyanate solutions. *Electrochim. Acta.* 2010. V. 55. P. 3643–3649. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.01.105.
7. **Li J., Safarzadeh M.S., Moats M.S., Miller J.D., LeVier K.M., Dietrich M., Wan R.Y.** Thiocyanate hydrometallurgy for the recovery of gold. Part II: The leaching kinetics. *Hydrometallurgy.* 2012. V. 113–114. P. 10–18. DOI: 10.1016/j.hydromet.2011.11.007.
8. **Chandra I., Jeffrey M.I.** A fundamental study of ferric oxalate dissolving gold in thiosulfate solutions. *Hydrometallurgy.* 2005. V. 77. P. 191–201. DOI: 10.1016/j.hydromet.2004.12.002.
9. **Chandra I., Jeffrey M.I.** An electrochemical study of the effect of additives and electrolyte on the dissolution of gold in thiosulfate solutions. *Hydrometallurgy.* 2004. V. 73. P. 305–312. DOI: 10.1016/j.hydromet.2003.12.002.
10. **Heath J.A., Jeffrey M.I., Zhang H.G., Rumball J.A.** Anaerobic thiosulfate leaching: Development of in situ gold leaching systems. *Miner. Eng.* 2008. V. 21. P. 424–433. DOI: 10.1016/j.mineng.2007.12.006.
11. **Senanayake G.** Gold leaching by copper(II) in ammoniacal thiosulphate solutions in the presence of additives. Part I: A review of the effect of hard–soft and Lewis acid–base properties and interactions of ions. *Hydrometallurgy.* 2012. V. 115–116. P. 1–20. DOI: 10.1016/j.hydromet.2011.11.011.
12. **Zelinsky A.G., Novgorodtseva O.N.** Effect of thiourea on the rate of anodic processes at gold and graphite electrodes in thiosulfate solutions. *Electrochim. Acta.* 2013. V. 109. P. 482–488. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.07.103.
13. **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. *Electrochim. Acta.* 2013. V. 111. N 4. P. 390–399. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.07.195.
14. **Deutsch J.L., Dreisinger D.B.** Silver sulfide leaching with thiosulfate in the presence of additives. Part II: Ferric complexes and the application to silver sulfide ore. *Hydrometallurgy.* 2013. V. 137. P. 165–172. DOI: 10.1016/j.hydromet.2013.03.013.
15. **Красильникова Ю.А., Чурсанов Ю.В., Старовойтов А.В., Луцки В.И.** Фотометрическое определение золота с тиокетоном Михлера и предварительным выделением соосаждением с теллуром. *Вестн. ТвГУ. Сер. Химия.* 2016. № 3. С. 76–81.
16. **Shimizu K., Hutcheson R., Engelmann M.D., Cheng I.F.** Cyclic voltammetric and aqueous equilibria model study of the pH dependant iron(II/III)ethylenediamminetetraacetate complex reduction potential. *J. Electroanal. Chem.* 2007. V. 603. P. 44–50. DOI: 10.1016/j.jelechem.2007.01.027.
17. **Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И.** Комплексоны и комплексоны металлов. М.: Химия. 1988. 544 с.
18. **Левич В.Г.** Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматгиз. 1959. 699 с.
19. **Чурсанов Ю.В., Гамаюнова Е.Ю., Каковский И.А.** Растворение золота в кислотных растворах роданидов. *Изв. АН СССР. Металлы.* 1993. № 4. С. 54–58.
20. **Li J., Miller J.D.** Reaction kinetics of gold dissolution in acid thiourea solution using ferric sulfate as oxidant. *Hydrometallurgy.* 2007. V. 89. N 3–4. P. 279–288. DOI: 10.1016/j.hydromet.2007.07.015.
21. **Li J., Miller J.D.** Reaction kinetics for gold dissolution in acid thiourea solution using formamidine disulfide as oxidant. *Hydrometallurgy.* 2002. V. 63. P. 215–223. DOI: 10.1016/S0304-386X(01)00212-2.
6. **Yang X., Moats M.S., Miller J.D.** Gold dissolution in acidic thiourea and thiocyanate solutions. *Electrochim. Acta.* 2010. V. 55. P. 3643–3649. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.01.105.
7. **Li J., Safarzadeh M.S., Moats M.S., Miller J.D., LeVier K.M., Dietrich M., Wan R.Y.** Thiocyanate hydrometallurgy for the recovery of gold. Part II: The leaching kinetics. *Hydrometallurgy.* 2012. V. 113–114. P. 10–18. DOI: 10.1016/j.hydromet.2011.11.007.
8. **Chandra I., Jeffrey M.I.** A fundamental study of ferric oxalate dissolving gold in thiosulfate solutions. *Hydrometallurgy.* 2005. V. 77. P. 191–201. DOI: 10.1016/j.hydromet.2004.12.002.
9. **Chandra I., Jeffrey M.I.** An electrochemical study of the effect of additives and electrolyte on the dissolution of gold in thiosulfate solutions. *Hydrometallurgy.* 2004. V. 73. P. 305–312. DOI: 10.1016/j.hydromet.2003.12.002.
10. **Heath J.A., Jeffrey M.I., Zhang H.G., Rumball J.A.** Anaerobic thiosulfate leaching: Development of in situ gold leaching systems. *Miner. Eng.* 2008. V. 21. P. 424–433. DOI: 10.1016/j.mineng.2007.12.006.
11. **Senanayake G.** Gold leaching by copper(II) in ammoniacal thiosulphate solutions in the presence of additives. Part I: A review of the effect of hard–soft and Lewis acid–base properties and interactions of ions. *Hydrometallurgy.* 2012. V. 115–116. P. 1–20. DOI: 10.1016/j.hydromet.2011.11.011.
12. **Zelinsky A.G., Novgorodtseva O.N.** Effect of thiourea on the rate of anodic processes at gold and graphite electrodes in thiosulfate solutions. *Electrochim. Acta.* 2013. V. 109. P. 482–488. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.07.103.
13. **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. *Electrochim. Acta.* 2013. V. 111. N 4. P. 390–399. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.07.195.
14. **Deutsch J.L., Dreisinger D.B.** Silver sulfide leaching with thiosulfate in the presence of additives. Part II: Ferric complexes and the application to silver sulfide ore. *Hydrometallurgy.* 2013. V. 137. P. 165–172. DOI: 10.1016/j.hydromet.2013.03.013.
15. **Krasil'nikova Yu.A., Chursanov Yu.V., Starovoytov A.V., Lutsik V.I.** Photometric determination of gold with thioketone Michler and pre-allocated by co-precipitation with tellurium. *Vestn. TsvGU. Ser. Khimiya.* 2016. N 3. P. 76–81 (in Russian).
16. **Shimizu K., Hutcheson R., Engelmann M.D., Cheng I.F.** Cyclic voltammetric and aqueous equilibria model study of the pH dependant iron(II/III)ethylenediamminetetraacetate complex reduction potential. *J. Electroanal. Chem.* 2007. V. 603. P. 44–50. DOI: 10.1016/j.jelechem.2007.01.027.
17. **Dyatlova N.M., Temkina V.Ya., Popov K.I.** Chelators and metals complexonates. М.: Химия. 1988. 544 p. (in Russian).
18. **Levich V.G.** Physico-chemical hydrodynamics. М.: Fizmatgiz. 1959. 699 p. (in Russian).
19. **Chursanov Yu.V., Gamayunova E.Yu., Kakovsky I.A.** Dissolution of gold in acid solutions of thiocyanates. *Izv. AN SSSR. Metals.* 1993. N 4. P. 54–58 (in Russian).
20. **Li J., Miller J.D.** Reaction kinetics of gold dissolution in acid thiourea solution using ferric sulfate as oxidant. *Hydrometallurgy.* 2007. V. 89. N 3–4. P. 279–288. DOI: 10.1016/j.hydromet.2007.07.015.
21. **Li J., Miller J.D.** Reaction kinetics for gold dissolution in acid thiourea solution using formamidine disulfide as oxidant. *Hydrometallurgy.* 2002. V. 63. P. 215–223. DOI: 10.1016/S0304-386X(01)00212-2.

Поступила в редакцию (Received) 15.01.2018

Принята к опубликованию (Accepted) 12.10.2018