УДК: 669.213.672.4

# КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЦЕМЕНТАЦИИ ЗОЛОТА С ПРИМЕНЕНИЕМ ДЕНДРИТНЫХ ЦИНКОВЫХ ПОРОШКОВ

© 2020 г. К.Д. Наумов, В.Г. Лобанов, Э.Б. Колмачихина

Уральский федеральный университет (УрФУ) имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 02.03.20 г., доработана 11.03.20 г., подписана в печать 16.03.20 г.

Изучены кинетические особенности цементации золота из цианистых растворов с применением двух цинковых порошков различного происхождения. Первый из них (традиционный) получен методом дистилляции и используется на практике при цементации золота из цианистых растворов, другой (экспериментальный, электролизный) – приготовлен электрохимическим восстановлением цинка из шелочного раствора. Определяющим параметром порошков, используемых для цементации, является их удельная поверхность. Данный показатель у электролизного порошка в 2,6 раза выше, чем у традиционного (3,02 и 1,16 м<sup>2</sup>/г соответственно), что связано с его дендритной формой. Для исследований использован раствор с содержанием золота 50,8 мкмоль/дм<sup>3</sup>, цианистого натрия (NaCN) 0,04 моль/дм<sup>3</sup>. В динамике цементации выявлен период депассивации порошка, связанный с растворением оксидной пленки и преодолением диффузионных затруднений. Длительность периода депассивации традиционного порошка (10-15 с) выше, чем электролизного (5-8 с). Определены значения экспериментальных констант скорости реакции цементации для процесса с применением обоих исследуемых порошков при различном соотношении массы цинка к массе золота в растворе. Экспериментальные константы скорости реакции для электролизного порошка в изученных условиях в 1,3–1,6 раза выше, чем для традиционного порошка. Установлено, что скорости окисления сопоставляемых порошков цинка при различном соотношении масс цинка и золота, отнесенные к удельной поверхности в начальный период времени, практически не отличаются. В то же время абсолютные скорости растворения электролизного порошка в начальный момент времени больше практически в 2 раза. При реагировании порошка с щелочным раствором абсолютные скорости растворения электролизного и традиционного порошков сопоставимы.

Ключевые слова: золото, цинк, дендритный порошок, цементация, кинетика, порядок реакции, константа скорости.

Наумов К.Д. – канд. техн. наук, инженер кафедры металлургия цветных металлов (МЦМ) УрФУ

(620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: naumov.konstantin@urfu.ru.

Лобанов В.Г. – канд. техн. наук, доцент кафедры МЦМ УрФУ. E-mail: v.g.lobanov@urfu.ru.

Колмачихина Э.Б. – канд. техн. наук, вед. инженер кафедры МЦМ УрФУ. E-mail: e.b.khazieva@urfu.ru.

Для цитирования: Наумов К.Д., Лобанов В.Г., Колмачихина Э.Б. Кинетические закономерности цементации золота с применением дендритных цинковых порошков. Известия вузов. Цветная металлургия. 2020. No. 4. C. 36–43. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-4-36-43.

#### *Naumov K.D., Lobanov V.G., Kolmachikhina E.B.* **Kinetic features of gold cementation using dendritic zinc powders**

The study covers kinetic features of gold cementation from cyanide solutions using two zinc powders of various origins. The first one was obtained by distillation and is currently applied in gold cementation from cyanide solutions (traditional powder). The second one was obtained by electrochemical reduction from the alkaline solution (experimental, electrolytic powder). The main distinguishing feature of these cementation powders is their specific surface area. This indicator for the electrolytic powder is 2.6 times higher than for the traditional one  $(3.02 \text{ m}^2/\text{g} \text{ and } 1.16 \text{ m}^2/\text{g}$ , respectively) due to its dendritic form. The studies used a solution with a gold content of 50.8 µmol/dm<sup>3</sup> and a sodium cyanide content of 0.04 mol/dm<sup>3</sup> NaCN was taken. Cementation revealed a powder depassivation period associated with oxide film dissolution and overcoming diffusion difficulties. The traditional powder depassivation period (10–15 sec) exceeds that of the electrolytic powder (5–8 sec). Experimental rate constants of the cementation reaction were determined for the process involving both powders under study at different ratios of zinc and gold masses in the solution. Experimental reaction rate constants for the electrolytic powder under the studied conditions were 1.3– 1.6 times higher than that for the traditional powder. It was found that oxidation rates of zinc powders compared at different ratios of zinc and gold masses are virtually the same. At the same time, absolute rates of electrolytic powder dissolution in the initial period are nearly 2 times greater. As the powder reacts with the alkaline solution, absolute dissolution rates of electrolytic and traditional powders are equalized.

Keywords: gold, zinc, dendritic powder, cementation, kinetics, reaction order, kinetic constant.

Naumov K.D. – Cand. Sci. (Eng.), Engineer, Department of metallurgy of non-ferrous metals (MNFM), Ural Federal University (UrFU) (620002, Russia, Ekaterinburg, Mira str., 19), E-mail: naumov.konstantin@urfu.ru. Lobanov V.G. – Cand. Sci. (Eng.), Assistant prof., Department of MNFM, UrFU. E-mail: v.g.lobanov@urfu.ru. Kolmachikhina E.B. – Cand. Sci. (Eng.), Senior engineer, Department of MNFM, UrFU.

E-mail: e.b.khazieva@urfu.ru.

**Citation:** *Naumov K.D., Lobanov V.G., Kolmachikhina E.B.* Kinetic features of gold cementation using dendritic zinc powders. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy).* 2020. No. 4. P. 36–43 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-4-36-43.

### Введение

В производстве цинковых порошков наибольшее распространение получил метод дистилляции с последующей конденсацией. Продуктом этого способа являются порошки сферической формы, которые находят широкое применение в различных отраслях промышленности — металлургической, электротехнической, медицинской и др. Объем производства порошков данного типа превышает 200 тыс. т/год.

В последние годы все большее внимание исследователей привлекает альтернативный метод получения цинковых порошков, основанный на электрохимическом восстановлении цинка из щелочных растворов [1-3]. Продуктом электроэкстракции цинка в этом случае является порошкообразный цинк с дендритной структурой. Наращивание компактного металла возможно только в первые минуты электролиза, после чего интенсифицируется формирование губчатого осадка [4, 5]. Интерес к данному методу вызван прежде всего тем, что цинксодержащие щелочные растворы являются продуктом эффективной переработки окисленных техногенных материалов. Использование щелочных растворов обеспечивает селективное извлечение цинка [6, 7].

Изучение закономерностей процесса цементации золота электролитическими порошками создает предпосылки для их использования в промышленном масштабе.

Лимитирующей стадией типовых процессов цементации является массоперенос ионов осаждаемых металлов к поверхности твердой фазы порошка-цементатора. Интенсификация цементации достигается увеличением активной площади поверхности порошков и степенью окисленности поверхности [8]. Для растворов с низкой концентрацией золота этот фактор особенно значим [9]. На золотоизвлекательных фабриках используют порошки, средний размер частиц которых не превышает 10 мкм. Для увеличения площади поверхности сферических порошков используют приемы механической активации [10].

В настоящей работе проведено сравнение кинетических показателей процесса цементации золота с применением традиционного порошка, полученного дистилляцией расплава марки ПЦ-0, и электролизного порошка, приготовленного электроэкстракцией из щелочного раствора с концентрацией цинка — 0,15 моль/дм<sup>3</sup>, щелочи — 10 моль/дм<sup>3</sup> при плотности тока 2 кА/м<sup>2</sup>.

### Методика проведения исследований

Подробное описание физических и химических свойств, морфологии и условий получения использованных цинковых порошков опубликовано ранее [11]. Их ключевым различием является удельная площадь поверхности: у электролизного порошка данный показатель в 2,6 раза выше, чем у традиционного (3,02 и 1,16 м<sup>2</sup>/г соответственно), что связано с его дендритной формой. Удельная поверхность определялась методом БЭТ на анализаторе площади поверхности и пористости Gemini VII 2390 («Micrometrics», США).

Химический анализ с применением атомно-абсорбционного спектрофотометра novAA 300 («Analytic Jena», Германия) показал, что традиционный порошок содержит 98,5 % металлического цинка, а электролизный — 91 %. Поскольку образцы получены из чистых продуктов, остальная масса порошков представлена оксидом цинка. Для исследований использовали раствор с pH = = 11 следующего состава:  $Au^+ - 50,8$  мкмоль/дм<sup>3</sup>, NaCN - 0,04 моль/дм<sup>3</sup>.

Формально-кинетический анализ цементации золота из цианистого Аu-содержащего раствора цинковыми порошками с различной морфологией проводили на лабораторной установке, состоящей из реактора с механическим перемешиванием и емкости для отбора проб (рис. 1). Скорость перемешивания составляла 1000 мин<sup>-1</sup>, вместимость реактора — 1 дм<sup>3</sup>.

Цементация в изучаемой системе является быстротекущим процессом. Равновесное содержание золота в маточном растворе достигается в первые 30—60 с. Для минимизации методической погрешности отбор проб раствора в процессе цементации производили через фильтр Шотта. Дополнительно, с учетом скоротечности процесса, для построения каждой кривой осуществляли несколько серий опытов. Каждая точка на полученных графиках соответствует усредненному результату.



# Рис. 1. Установка для проведения кинетических исследований

*I* – верхнеприводное перемешивающее устройство, 2 – фильтр для отбора проб, 3 – пульпа, 4 – рабочее колесо мешалки,
 5 – емкость для пробы

Объем раствора, взятого для каждого опыта, составлял 100 см<sup>3</sup>. Динамические показатели реакций цементации золота и окисления цинка оценивали по изменению концентраций указанных элементов в жидкой фазе.

### Результаты и их обсуждение

Кривые осаждения золота при различном соотношении масс цинка в порошке и золота в исходном растворе представлены на рис. 2 и 3.

Во всех опытах отмечено, что в первые несколько секунд цементации золота не происходит. Подобную особенность принято называть «периодом депассивации», после которого наблюдается резкое ускорение целевого процесса. Как правило, кривая изменения скорости проходит через максимум, после чего неизбежно постепенное замедление процесса.

Четко выраженный этап депассивации изучаемого процесса объясняется химическим растворением пленки оксида цинка [12], которая покрывает металлический цинк, способный к цементации, и/или диффузией ионов золота через слой оксида к поверхности цинка. Ионы Zn(CN<sub>4</sub>)<sup>2–</sup> являются продуктами как химического растворения металлического цинка и его оксидов, так и процессов контактного замещения:

$$2Au(CN)_2^- + Zn = 2Au + Zn(CN)_4^{2-},$$
 (1)

$$Zn + 4CN^{-} + 2H_2O = Zn(CN)_4^{2-} + H_2 + 2OH^{-},$$
 (2)

$$2Zn + 8CN^{-} + O_2 + 2H_2O = 2Zn(CN)_4^{2-} + 4OH^{-}, (3)$$

$$ZnO + 4CN^{-} + H_2O = Zn(CN)_4^{2-} + 2OH^{-}.$$
 (4)

Их высокая концентрация вблизи цементационной ячейки смещает равновесие реакции цементации (1) в сторону исходных продуктов. Таким образом, скорость отвода продуктов растворения оксида цинка неизбежно влияет на длительность депассивации. Преодоление всех затруднений, вызванных наличием оксидной пленки, сопровождается резким ростом скорости процесса.

Длительность депассивации традиционного порошка (10—15 с), несмотря на меньшую долю окисленного цинка, заметно превышает значение этого показателя, характерное для электролизного порошка (5—8 с).

Более развитая удельная поверхность электролизного порошка и характерные дефекты кристаллической структуры предопределяют более интенсивное протекание процесса кристаллизации новой фазы при равных массах порошков. Максимальные скорости осаждения золота, отнесенные к единице площади цинкового порошка в начальный момент времени, у традиционного и электролизного порошков практически равны (табл. 1), однако абсолютные скорости осаждения, без учета площади поверхности, значительно отличаются.



**Рис. 2.** Динамика изменения концентрации золота в маточном растворе при цементации традиционным (*a*) и электролизным (*б*) порошками

Удельный расход цинка  $q_{\rm yd}$ , г<sub>Zn</sub>/г<sub>Au</sub>: 1 - 100, 2 - 200, 3 - 300



**Рис. 3.** Удельная скорость цементации при осаждении золота из раствора традиционным (*a*) и электролизным (*б*) порошками  $q_{\rm ya}$ ,  $r_{\rm Zn}/r_{\rm Au}$ : I - 100, 2 - 200, 3 - 300

Таблица Г
Сравнение максимальных скоростей цементации золота при различном удельном расходо
цинкового порошка (см. рис. 3)

	$v_{yg}/S$ , мкмоль/(с · м <sup>2</sup> )		v, мкмоль/с	
$q_{ m yz}, r_{ m Zn}/r_{ m Au}$	Традиционный порошок	Электролизный порошок	Традиционный порошок	Электролизный порошок
100	0,73	0,71	0,08	0,21
200	0,84	0,88	0,20	0,53
300	1,12	1,07	0,39	0,97

На основании полученных данных определены значения экспериментальной константы скорости реакции цементации для процесса с применением традиционного и электролизного порошков. Для расчетов взяты значения концентраций от момента преодоления периода депассивации.

Графический метод (рис. 4) позволил установить экспериментальный порядок реакции. Цементация золота цинковыми порошками в изучаемых условиях соответствует первому порядку. Подобный вывод об особенностях кинетики цементации хорошо согласуется с данными других авторов [13—21].

Прямолинейная зависимость логарифма концентрации золота от времени позволяет воспользоваться кинетическими закономерностями первого порядка в изучаемых условиях и определить экспериментальные (кажущиеся) константы скорости реакции для различных порошков (табл. 2).

Экспериментальная константа скорости реакции для электролизного порошка в описанных условиях превосходит в 1,3—1,6 раза таковую для традиционного порошка.

Высокоразвитая активная поверхность электролизного порошка способствует не только ускорению целевого процесса. Не вызывает сомнения, что побочные процессы, прежде всего химическое растворение металла-цементатора в щелочном растворе, также интенсифицируются. Для оценки данного предположения маточные растворы анализировали на содержание цинка (рис. 5—7).

Скорости растворения сопоставляемых порошков, отнесенные к удельной площади поверхности (взятую в начальный период времени), сла-



**Рис. 4.** Графическое определение порядка реакции цементации золота из цианистого раствора для традиционного (*a*) и электролизного (*б*) порошков  $q_{\rm vn}$ ,  $r_{\rm Zn}/r_{\rm Au}$ : 1 - 100, 2 - 200, 3 - 300



**Рис. 5.** Изменение концентрации цинка в маточном растворе при цементации золота традиционным (*a*) и электролизным (*б*) порошками  $q_{ya}$ ,  $r_{Zn}/r_{Au}$ : 1 - 100, 2 - 200, 3 - 300

### Таблица 2 Полученные значения кажущихся констант скорости реакции

Zn-порошок	$q_{ m yg},$ г $_{ m Zn}/$ г $_{ m Au}$	$k, c^{-1}$
Традиционный	100	0,016
	200	0,035
	300	0,053
Электролизный	100	0,026
	200	0,045
	300	0,070

бо отличаются, однако абсолютные ее значения в начальный момент времени различаются практически в 2 раза. По мере зарастания цементным осадком и взаимодействия с щелочным раствором наиболее активных участков порошка абсолютные скорости растворения обоих порошков уравниваются.

При сопоставлении полученных результатов просматривается прямая корреляция между массой навески и скоростью растворения порошка в начальный период процесса цементации. С другой стороны, удельная скорость растворения цинка тем больше, чем меньше отношение Zn/Au. В та-



**Рис. 6.** Удельная скорость растворения цинка при осаждении золота из раствора традиционным (*a*) и электролизным ( $\delta$ ) порошками

 $q_{yg}$ ,  $\Gamma_{Zn}/\Gamma_{Au}$ : 1 - 100, 2 - 200, 3 - 300



**Рис. 7.** Абсолютная скорость растворения цинка при осаждении золота из раствора традиционным (*a*) и электролизным (*б*) порошками  $q_{\rm va}$ ,  $r_{\rm Zn}/r_{\rm Au}$ : 1 - 100, 2 - 200, 3 - 300

Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya • 4 • 2020

ком случае зависимость обратная, поскольку на каждую единицу площади поверхности цинка приходится больше свободных ионов  $OH^-$ ,  $CN^-$  и  $Au(CN)_2^-$ .

### Выводы

1. При цементации золота из цианистых растворов цинковыми порошками в начальный момент времени наблюдается период депассивации, связанный с растворением оксидной пленки на поверхности порошка и диффузионными затруднениями. В изученных условиях длительность перехода в активное состояние при использовании традиционного порошка (10—15 с) превышает период депассивации, наблюдаемый у электролизного порошка (5—8 с).

2. Удельные скорости осаждения золота, отнесенные к единице площади цинкового порошка в начальный момент времени, при различном соотношении масс цинка и золота в растворе у традиционного и электролизного порошков практически равны, однако абсолютные скорости осаждения (без учета площади поверхности) значительно отличаются. Пиковая скорость цементации у электролизного порошка в 2,5—2,6 раза больше, чем у традиционного.

3. Экспериментальные константы скорости реакции цементации для процесса с применением электролизного порошка также больше (в 1,3— 1,6 раза) при различном соотношении масс цинка и золота в растворе, чем при использовании традиционного.

**4.** Абсолютная (без учета площади поверхности) скорость растворения электролизного цинкового порошка в 2 раза выше, чем традиционного, при одинаковых массах. Относительные скорости растворения сопоставимы.

## Литература/References

- Jiachao J., Jianli M., Xiaofu S., Yuan T., Ping1 L., Youcai Z. Particle size refinement of Zn Electrodeposits in alkaline zincate solutions with polyethylene glycol and Tween 80. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2017. Vol. 12. P. 917–927.
- Abbar A.H., Rushdi S.A., Al-Tameemi H.M. Electrochemical preparation of ultrafine zinc powder. Int. J. Electrochem. Sci. 2017. Vol. 12. No. 8. P. 7075–7088.
- Kim H.I., Shin H.C. SnO additive for dendritic growth suppression of electrolytic zinc. J. Alloys Compd. 2015. Vol. 645. P. 7–10.

- St-Pierre J. Piron D.L. Electrowinning of zinc from alkaline solutions at high current densities. J. Appl. Electrochem. 1990. Vol. 20. No. 1. P. 163–165.
- Gürmen S., Emre M. A laboratory-scale investigation of alkaline zinc electrowinning. *Miner. Eng.* 2003. Vol. 16. No. 6. P. 559–562.
- Palimakaa P., Pietrzyk S., Stępień M., Ciećko K., Nejman I. Zinc recovery from steelmaking dust by hydrometallurgical methods. *Metals.* 2018. Vol. 8. No. 7. P. 547.
- Kamran Haghighi H., Moradkhani D., Sardari M.H., Sedaghat B. Production of zinc powder from Co-Zn plant residue using selective alkaline leaching followed by electrowinning. *Physicochem. Probl. Miner. Proces.* 2015. Vol. 51. No. 2. P. 411–425.
- Алкацев М.И. Процессы цементации в цветной металлургии. Москва: Металлургия, 1981. Alkatsev M.I. Cementation processes in non-ferrous metallurgy. Moscow: Metallurgiya, 1981 (In Russ.).
- Yap C.Y., Mohamed N. An electrogenerative process for the recovery of gold from cyanide solutions. *Chemosphere*. 2007. Vol. 67. No. 8. P. 1502–1510.
- Fabian M., Balaz P., Briancin J. Study of the silver ions cementation after mechanical activation of cementator. *Hydrometallurgy*. 2009. Vol. 97. P. 15–20.
- Наумов К.Д., Лобанов В.Г. Особенности цементации золота электролизными цинковыми порошками в режиме перколяции. Известия вузов. Цветная металлуреия. 2020. No. 1. С. 19—26.

*Naumov K.D., Lobanov V.G.* Features of gold cementation in percolation mode by electrolytic zinc powders. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings Non-Ferrous Metallurgy).* 2020. Vol. 1. P. 19–26 (In Russ.).

 Буйновский А.С. Концентрирование золота и металлов платиновой группы на углеродных сорбентах. Северск: СГТИ, 2005.

*Buinovsky A.S.* Concentration of gold and platinum group metals on carbon sorbents. Seversk: SSTI, 2005 (In Russ.).

- Oo M.T., Tran T. The effect of lead on the cementation of gold by zinc. *Hydrometallurgy*. 1991. Vol. 26. P. 61–74.
- Nguyen H.H., Tran T., Wong P.L.M. A kinetic study of the cementation of gold from cyanide solutions onto copper. *Hydrometallurgy*. 1997. Vol. 46. P. 55–69.
- Lee H.Y., Kim S.G., Oh J.K. Cementation behavior of gold and silver onto Zn, Al and Fe powders from acid thiourea solutions. *Canadian Metallurgical Quarterly.* 1997. Vol. 36. P. 149–155.

- Mpinga C.N. Evaluation of the Merrill—Crowe process for the simultaneous removal of platinum, palladium and gold from cyanide leach solutions. *Hydrometallurgy*. 2014. Vol. 142. P. 36—46.
- Gal-Or L., Calmanovici B. Gold recovery from cyanide solutions. Part I. Electrochemical deposition. *Metal Fi*nishing. 1983. Vol. 15. P. 15–21.
- Martinez G.V.F., Torres J.R.P., García J.L.V., Munive G.C.T., Zamarripa G.G. Kinetic aspects of gold and silver recovery in cementation with zinc power and electrocoagulation iron process. Adv. Chem. Eng. Sci. 2012. Vol. 2. P. 342–349.
- Karavasteva M. Kinetics and deposit morphology of gold cemented on magnesium, aluminum, zinc, iron and copper from ammonium thiosulfate—ammonia solutions. *Hydrometallurgy*. 2010. Vol. 104. P. 119–122.
- Gamboa G.V., Noyola M.M., Valdivieso A.L. The effect of cyanide and lead ions on the cementation rate, stoichiometry and morphology of silver in cementation from cyanide solutions with zinc powder. *Hydrometallurgy*. 2005. Vol. 76. P. 193–205.
- Hsu Y.J., Tran T. Selective removal of gold from coppergold cyanide liquors by cementation using zinc. Miner. Eng. 1996. Vol. 9. P. 1–13.