

Н. И. СОРОКИНА, И. А. КАКОВСКИЙ

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РАСТВОРЕНИЯ ТЕЛЛУРИДА СЕРЕБРА В ЦИАНИСТЫХ РАСТВОРАХ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 21 I 1971)

Теллурид серебра (минерал гессит) встречается в природе реже аргентита, но отмечен в рудах ряда месторождений (¹), стр. 224). Поведение его в гидрометаллургических процессах совершенно не изучено, но должно представлять теоретический интерес, так как один из продуктов его окисления (TeO_2) нерастворим в воде и может вызвать кинетические осложнения. Ag_2Te получен сплавлением химически чистых Ag и Te в ва-

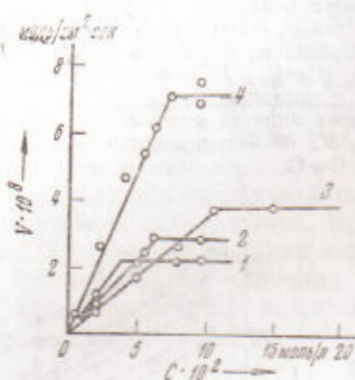


Рис. 1. Зависимость скорости растворения теллурида серебра от концентрации цианида в растворе и температуры. 1 — 24°, 2 — 30°, 3 — 40°

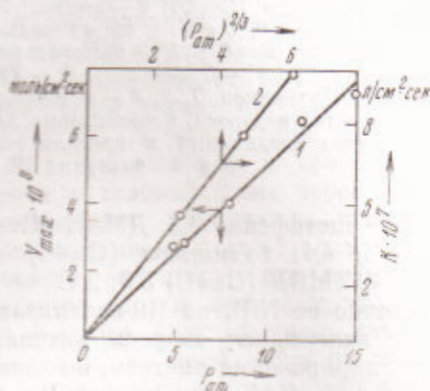


Рис. 2. Зависимость максимальной скорости (запредельная область, кривая 1) и константы скорости реакции $K \cdot 10^7$ л/см²·сек (допредельная область, кривая 2) от давления кислорода над раствором

куумированных ампулах с последующей гомогенизацией (²). Из полученного сплава на токарном станке выточены диски ($S = 3,3 \text{ см}^2$). Кинетика растворения изучена по методу вращающегося диска в автоклавах. Скорость растворения контролировали химическим анализом отбираемых проб. Было исследовано влияние следующих факторов: концентрации цианида и щелочи в растворе, давления кислорода, температуры и интенсивности перемешивания.

Влияние концентрации цианида калия. Условия проведения опытов: концентрация КОН $5 \cdot 10^{-2}$ мол/л, число оборотов диска 720 в 1 мин., давление кислорода 5 и 15 ат., температура 24; 30 и 40°, концентрация цианида переменная. На полученных кривых (рис. 1) ясно видны две области: в одной из них скорость растворения прямо пропорциональна концентрации цианида в первой степени, а в другой — от нее не зависит. При 5 ат., 24; 30 и 40° максимальные скорости и предельные концентрации цианида соответственно равны: 2,25; 2,80; $3,85 \cdot 10^{-8}$ г-атом/см²·сек и 3,5; 6,0; $11 \cdot 10^{-2}$ мол/л; при 15 ат. и 30°: $7,15 \cdot 10^{-8}$ г-атом/см² и $7,25 \cdot 10^{-2}$ мол/л. Найденные «предельные» концентрации значительно выше рассчитанных из уравнения реакции, что, как было показано и ранее (³), объясняется ступенчатым протеканием реакций и образованием пленок на реагирующей поверхности.

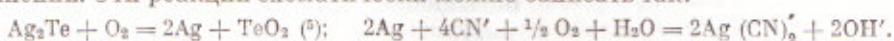
Влияние давления кислорода над раствором. Кроме двух предыдущих (5 и 15 ат.), были поставлены дополнительные опыты при 30°, 720 об/мин, концентрации КОН $5 \cdot 10^{-2}$ и цианида $9,55 \cdot 10^{-2}$ мол/л (запредельная область) и $5,0 \cdot 10^{-2}$ мол/л (допредельная). Результаты приведены на рис. 2. В запредельной области максимальные скорости растворения пропорциональны давлению кислорода в первой степени и на поверхности диска ясно видны фигуры травления. В допредельной области показатель степени ниже — примерно $2/3$.

Влияние числа оборотов диска. Опыты были проведены при давлении кислорода 5 и 12 ат., 30°, щелочности $5 \cdot 10^{-2}$, концентрации цианида $1,93$ и $9,55 \cdot 10^{-2}$ мол/л и переменном числе оборотов диска. Скорость растворения зависит от интенсивности перемешивания только в запредельной области*: при давлении 12 ат. и 1470 об/мин она равна $1,12 \cdot 10^{-7}$, а при 720 об/мин $6,48 \cdot 10^{-8}$ г-атом/см²·сек. Отношение скоростей растворения, равное 1,73, близко, но не равно отношению чисел оборотов диска в степени 0,5 (равному 1,43). Такое явление было отмечено (2) при осложняющем влиянии пленок.

Влияние температуры. Изучено также в до- и запредельной областях. Условия опытов: давление 5 ат., 720 об/мин, щелочность $5 \cdot 10^{-2}$, температура 24; 30 и 40° при переменной концентрации цианида (рис. 1, кривые 1—3) и два дополнительных опыта при 5 ат., концентрации цианида $1,93 \cdot 10^{-2}$ при 60 и 70° ($V/C = 1,37$ и $0,95 \cdot 10^{-7}$ л/см²·сек). Полученные данные необычны: в допредельной области с повышением температуры скорость растворения снижается ($\lg V/C = -12,30 + 1810/T$, $\Delta E = -8,28$ ккал/моль), а в запредельной растет ($\lg V_m = -2,886 - 1415/T$, $\Delta E = +6,48$ ккал/моль).

Влияние щелочности раствора. Условия опытов: температура 30°, давление кислорода 5 ат., концентрация цианида $1,93$ и $8,50 \cdot 10^{-2}$ мол/л, концентрация КОН — переменная. Результаты опытов приведены на рис. 3. Повышение щелочности снижает скорость растворения теллурида серебра только в допредельной области.

Обсуждение результатов. Как и предполагали, растворение теллурида серебра в цианистых растворах протекает с очень большими осложнениями, вызванными сложным ступенчатым характером реакции. Теллурид серебра, как и его сульфид (4), взаимодействует с цианидом только в присутствии кислорода, с тем, однако, отличием, что на его поверхности образуются толстые, видимые глазом, пленки окисленных соединений. Эти реакции схематически можно записать так:



Влияние кислорода на скорость перехода серебра в раствор в допредельной области очень сложно. Избыток кислорода, с одной стороны, вызывает образование окисленных пленок, тормозящих процесс, что подтверждается снижением скорости растворения при повышении температуры (пленки становятся толще). С другой стороны, повышение давления ускоряет растворение серебра за счет увеличения скорости диффузии кислорода сквозь окисленную пленку. О двойственном влиянии кислорода свидетельствует и стехиометрический коэффициент реакции (отношение чисел молей цианида и кислорода в точке эквивалентности, $C_n:S_o$), равный при 5 ат., 24, 30 и 40° 2,8; 10,7 и 37 соответственно, а при 15 ат. и 30°—4,3 (теоретическая величина 2,67). Такое сложное влияние кислорода сказывается и на количественных закономерностях. Отношение приведенных скоростей растворения (V/C) при 15 и 5 ат. равно $9,9 \cdot 10^{-7} : 4,7 \cdot 10^{-7} = 2,1$, тогда как отношение давлений в первой степени, равное 3, характерно для стадии растворения металлического серебра, а в степени 0,5, равное 1,73, характерно для стадии окисления теллурида. Для суммар-

* В допредельной области (30°, 5 ат., КОН и KCN по $5 \cdot 10^{-2}$ мол/л) при 720 об/мин, $V/C = 2,3 \cdot 10^{-8}$, а при 1470 об/мин $2,6 \cdot 10^{-8}$.

ного же процесса окисления — растворения скорость зависит от давления в степени $2/3$ (примерно). Видимо Ag, содержащееся внутри окисленной пленки, тормозит окисление теллурида за счет снижения ее пористости.

Однако с повышением концентрации цианида характер процесса изменяется. В запредельной области кислород присутствует уже в меньшем соотношении, пленки становятся тоньше и процесс переходит в область, контролируемую диффузией кислорода к реакционной поверхности. Первым доказательством этого служит зависимость скорости растворения от интенсивности перемешивания, вторым — зависимость скорости от давления кислорода в первой степени, третьим — появление четких фигур травления на поверхности диска. Четвертым и наиболее надежным доказательством будет сравнение экспериментальной скорости растворения с рассчитанной по уравнению Левича (25° , давление кислорода и паров воды 1 ат., 720 об/мин или 12 об/сек диска):

$$V = \frac{6,18 \cdot 10^{-4} (2\pi)^{1/2} D_0^{1/2} C n^{1/2}}{m \nu^{1/2}} = \frac{6,18 \cdot 10^{-4} (2\pi)^{1/2} (1,9 \cdot 10^{-5})^{1/2} (1,22 \cdot 10^{-3})^{1/2} 3,46}{0,75 (8,98 \cdot 10^{-3})^{1/2}} = 1,36 \cdot 10^{-8} \text{ г-атом/см}^2 \cdot \text{сек.}$$

При расчете принято: $D_0 = 1,9 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$ (^{6, 7}), стехиометрический коэффициент $m = 0,75$ (из суммарной реакции). Соответствующая экспериментальная величина (рис. 2) равна $5,2 \cdot 10^{-9}$ при 30° или $4,35 \cdot 10^{-9}$ при 25° , что составляет 32% от теории. Эта величина того же порядка, что и скорость растворения металлического серебра в цианистых растворах (54% от теории в запредельной области), и еще больше приближается к теоретической при более высоких температурах, так как экспериментальная энергия активации значительно выше энергии активации диффузии кислорода. Сказанное позволяет уяснить характер процессов на реагирующей поверхности. Если твердое тело растворяется в диффузионном режиме с кислородной деполаризацией и без осложнений, вызываемых наличием пленок на поверхности, то повышение скорости растворения с температурой очень невелико, так как увеличение коэффициента диффузии кислорода

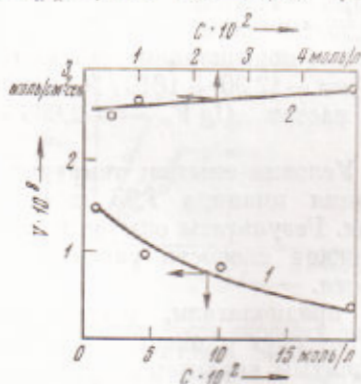


Рис. 3. Зависимость скорости растворения теллурида серебра от щелочности цианистого раствора. 1 — допредельная область, 2 — запредельная

почти компенсируется снижением его растворимости (⁸) и экспериментальная энергия активации этого процесса (при условии, что поддерживается постоянным общее давление) очень мала. При растворении теллурида серебра, хотя оно и протекает в диффузионном режиме, энергия активации равна 6,48 ккал/моль, т. е. значительно выше. Это объясняется тем, что с повышением температуры происходит более полное удаление поверхностных пленок и экспериментальная энергия активации характеризует весь этот суммарный процесс. Об осложнении, вызываемом пленками, свидетельствует и явление, наблюдавшееся при растворении палладия в цианистых растворах (³), — повышение скорости растворения с увеличением числа оборотов диска в степени большей, чем 0,5 (и на теллуриде серебра, и на палладии этот показатель близок к $2/3$).

Проведенный анализ характера процесса в запредельной области позволяет несколько уточнить и процессы в допредельной по цианиду области. При недостатке цианида окисление протекает быстрее, чем растворение образующегося серебра; с повышением температуры окисленная пленка становится толще, что еще сильнее снижает скорость перехода серебра в раствор. Сходное явление наблюдалось при растворении палладия

в допределной области, когда повышение интенсивности перемешивания сопровождалось утолщением пленок и снижением скорости растворения палладия (²). Окисленная пленка на поверхности теллурида серебра создает мощное диффузионное сопротивление, и подведенный к поверхности цианид лишь частично проникает через пленку (менее 10%). При повышении интенсивности перемешивания градиент концентрации цианида в пленке остается примерно постоянным, поэтому скорость растворения не зависит от числа оборотов диска. Увеличение же концентрации цианида в растворе повышает градиент и скорость растворения, а при очень высоких его концентрациях скорость растворения становится соизмеримой со скоростью окисления (реакции «сбалансированы»), пленка становится тонкой и процесс переходит в явный диффузионный режим.

Интересно сравнить цианирование сульфида и теллурида серебра. При технологически приемлемых концентрациях цианида оба минерала растворяются в кинетическом режиме. Однако, хотя константа скорости реакции растворения теллурида и выше (при 25° и 1 ат. $2,0 \cdot 10^{-7}$ против $1,85 \cdot 10^{-8}$), путей интенсификации процесса меньше: повышение температуры снижает скорость (для сульфида — наоборот). Повысить скорость можно увеличивая концентрацию цианида или давление кислорода (последний фактор ускоряет растворение теллурида больше, чем сульфида). Переход в диффузионный режим возможен только при очень высоких концентрациях цианида, низкой температуре и щелочности раствора, но достигаемые при этом максимальные скорости будут невелики (рис. 1).

Для расчетов можно предложить следующие полуэмпирические уравнения (обозначения обычные) (^{3, 4, 8}): для допределной области ($\text{KOH } 5 \cdot 10^{-2}$)

$$V_{298} = 2,0 \cdot 10^{-7} CP_{O_2}^{1/2} \text{ г-атом/см}^2 \cdot \text{сек}; \quad \Delta E = -8,28 \text{ ккал/моль}$$

(поправка на щелочность, рис. 3);
для запределной области

$$V = 8,3 \cdot 10^{-10} P_{O_2} n^{1/2} \text{ г-атом/см}^2 \cdot \text{сек}; \quad \Delta E = 6,48 \text{ ккал/моль.}$$

Новым и оригинальным в исследованной реакции является отрицательная энергия активации в допределной области (со всеми чертами кинетического режима) и довольно большая положительная — в запределной диффузионной, т. е. налицо своеобразное «реверсирование» экспериментально найденной энергии активации и характера процесса за счет изменения концентрации цианида в растворе, что заставляет использовать этот критерий режима при исследовании сложных реакций с большой осторожностью. В работе еще раз показано очень сильное осложняющее влияние окисленных пленок на реакционной поверхности, которые могут сдвигать процесс в своего рода «полукинетическую» область и искажать закономерности, характерные для чисто кинетического и диффузионного режимов (влияние интенсивности перемешивания, давления кислорода, температуры).

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступило
20 I 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Г. Бетехтин, Минералогия, М., 1950. ² E. Zintl, J. Goubeau, W. Dulienkopf, Zs. phys. Chem., 154, 1 (1931). ³ В. А. Сметлов, И. А. Каковский, Изв. высш. учебн. завед., Цветная металлургия, 10, № 2, 68 (1967). ⁴ И. А. Каковский, Ю. М. Поташников, Изв. АН СССР, ОТН, Металлургия и топливо, № 3, 41 (1962). ⁵ Х. И. Байкенов, Е. А. Букетов и др., Тр. Химико-металлургического инст. АН КазССР, 3, 129 (1967). ⁶ K. E. Gubbins, R. D. J. Walker, J. Electrochem. Soc., 112, № 5, 469 (1965). ⁷ Z. Zembura, H. Kolny, Roczn. Chem., 39, № 12, 1921 (1965). ⁸ I. A. Karkovsky, Revue de l'industrie minière, compte rendu scientifique avril 1964, numero special A, p. 157.