

В. И. ГЛАДЫШЕВ, академик АН КазССР М. Т. КОЗЛОВСКИЙ,
Л. П. ПЕТРОВА, А. Г. БАРИКОВ

КИНЕТИКА ЦЕМЕНТАЦИИ МЕТАЛЛОВ АМАЛЬГАМАМИ ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ

Цементация амальгамами является одним из методов извлечения металлов из растворов гидрометаллургических производств ⁽¹⁾. Процессы цементации металлов амальгамами из щелочных растворов мало изучены. Установлено, что скорость цементации таллия амальгамой цинка из щелочных растворов выше, чем из кислых ⁽²⁾. Найдено также, что скорость цементации индия амальгамой цинка уменьшается при увеличении концентрации ионов водорода в растворе ⁽³⁾. Исследование кинетики цементации металлов амальгамами из щелочных растворов помимо практического применения ^(4, 5) интересно и с теоретической точки зрения в связи с тем, что ионы OH^- оказывают влияние на кинетику электродных процессов ^(5, 6). Представлялось интересным проследить влияние концентрации щелочи в растворе на скорость цементации металлов амальгамами.

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования цементации таллия амальгамой цинка (1 вес. %), индия, свинца, германия и цинка амальгамой натрия (0,3 вес. %) из растворов NaOH с pH более 13 при 20° С. Концентрация цементируемых металлов в растворе была 10^{-2} и 10^{-3} г-экв/л. Условия эксперимента описаны в ⁽²⁻⁴⁾. Влияние состава раствора на скорость процесса представлено в виде зависимостей константы скорости цементации (k) от концентрации NaOH . Процесс цементации подчиняется кинетическому уравнению реакции первого порядка $C = C_0 e^{-kt}$. Величина k определена из графиков зависимости $\lg C - t$ ($k = \lg \alpha$). Зависимость скорости процесса цементации таллия от концентрации NaOH показана на рис. 1, 2. Видно, что при переходе от разбавленных растворов NaOH (0,1 M) к более концентрированным происходит увеличение скорости процесса. При концентрации NaOH порядка 2 мол/л скорость процесса достигает максимума и с дальнейшим ростом концентрации щелочи скорость процесса понижается. В ⁽²⁾ показано, что процесс цементации таллия протекает в диффузионном режиме. Для подтверждения диффузионного режима цементации в щелочных растворах была найдена зависимость предельного тока разряда таллия (Ti^+) на ртутном электроде (полярографическим методом) от концентрации NaOH (рис. 1, 2), которая хорошо коррелирует с ходом зависимости k (1). Интересно отметить, что характер изменения скорости разложения амальгамы натрия в короткозамкнутом элементе ⁽³⁾ аналогичен зависимости k от концентрации NaOH (1).

На рис. 2 показана зависимость k от концентрации NaOH для случаев цементации In , Tl , Pb и Zn . Для сопоставления приведена зависимость вязкости раствора от концентрации NaOH . Из рис. 2 видно, что для всех металлов ход зависимости k от состава растворов однотипен: с увеличением концентрации NaOH выше 4–5 мол/л константа скорости процесса уменьшается. Учитывая, что $k = DS/\delta V$ (S — поверхность раздела фаз, V — объем раствора, D — коэффициент диффузии, δ — толщина диффузионного слоя), зависимость k от вязкости должна изменяться как $1/\eta$. Сопоставление хода зависимости k и η от концентрации NaOH указывает на диффузионный режим процесса цементации металлов при концентрации

NaOH выше 4 мол/л. На резкое увеличение вязкости раствора при концентрации NaOH выше 4—5 мол/л указывает значительное понижение электропроводности (рис. 1, 4).

Более низкая скорость цементации свинца и цинка по сравнению с таллием обусловлена меньшими коэффициентами диффузии ионов плумбита и цинката по сравнению с малогидратированным ионом таллия. Об-

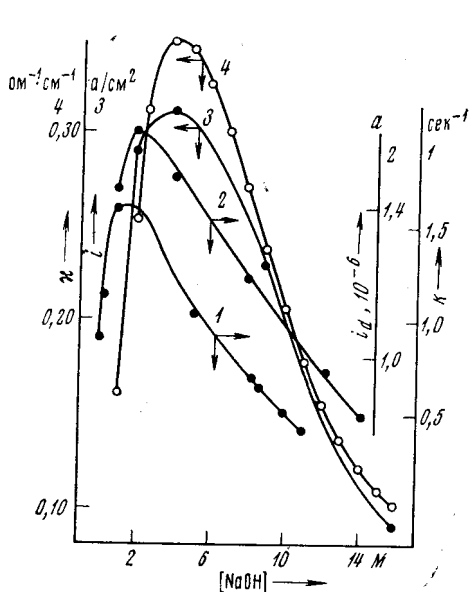


Рис. 1

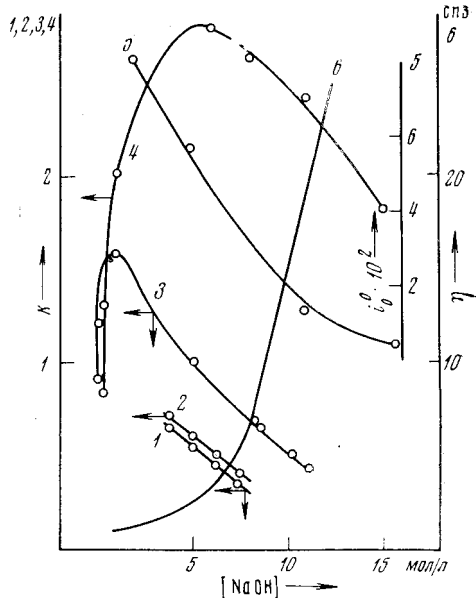


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость константы скорости цементации таллия амальгамой цинка (1), величины предельного тока 10^{-3} мол/л таллия (2), скорости разложения 0,3% амальгамы натрия (3) и удельной электропроводности раствора при 18°C (4) от концентрации NaOH

Рис. 2. Зависимость константы скорости цементации цинка (1), свинца (2), таллия (3), индия (4), тока обмена на амальгаме индия (5) и вязкости раствора (6) от концентрации NaOH

ращают на себя внимание более высокие значения константы скорости цементации индия по сравнению с таллием. Этот факт находится в согласии с работой (7), в которой показано, что предельные токи разряда индия на амальгамном электроде в щелочных растворах превышают предельные токи разряда таллия примерно в 2,5 раза, и что катодные процессы для обоих металлов протекают в диффузионном режиме. Таким образом, ниспадающий участок кривых k — концентрация NaOH хорошо объясняется увеличением вязкости раствора. Более высокую скорость процесса цементации индия, по сравнению с таллием и другими металлами, можно объяснить меньшей степенью гидратации иона индата и большим коэффициентом диффузии.

Учитывая, что ион гидроксила участвует непосредственно в электродной реакции (на это указывает зависимость k от $[\text{OH}^-]$ в области низких концентраций щелочи), зависимость k для индия в растворах 0,1—3 M NaOH может быть объяснена тем, что процесс цементации протекает в кинетическом режиме и определяется непосредственно скоростью разряда комплексных ионов, содержащих различное количество OH^- . Это объяснение согласуется с данными работ (7, 8), в которых подобная зависимость установлена для токов обмена на амальгаме индия. Что же касается таллия, то можно предположить, что разряд частиц состава TlOH и $\text{Tl}(\text{OH})_2^-$, образующихся в щелочных растворах (9), протекает быстрее по

сравнению с разрядом ионов $Tl(H_2O)^+$. Это находится в согласии с тем, что разряд ионов таллия происходит в области положительной ветви электрокапиллярной кривой амальгамы цинка ⁽¹⁰⁾.

Особый случай представляет цементация германия из раствора германата в едком натре амальгамой натрия. При увеличении концентрации едкого натра выше 1 мол/л в интервале температур 20—80° С скорость цементации германия резко уменьшается и при концентрации 4 мол/л цементации практически не наблюдается (рис. 3). Это мы объясняем тем, что процесс протекает в кинетическом режиме и с ростом концентрации NaOH происходит сдвиг потенциала восстановления германия в отрицательную сторону, в то время как потенциал амальгамы натрия смещается в противоположном направлении. Подтверждением служит то обстоятельство, что снижение скорости восстановления наблюдается не только при увеличении концентрации NaOH, но и увеличении содержания в растворе натрия, путем введения в раствор 1 M NaOH сульфата или хлорида натрия (рис. 3).

Проведенные исследования показали, что цементацию металлов из щелочных растворов целесообразно проводить при концентрации NaOH 2—4 мол/л, когда концентрация ионов OH^- достаточна для удержания в растворе значительных количеств металлов (образующих амфотерные гидроксиды) и в то же время вязкость растворов невысока. Следует учитывать облагораживание потенциала амальгамы натрия с ростом концентрации его ионов в растворе в случае процессов цементации металлов (восстанавливающихся при отрицательных потенциалах), протекающих в кинетическом режиме (германий, галлий).

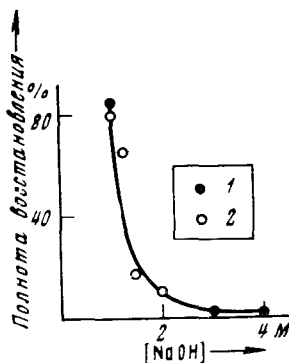


Рис. 3. Влияние концентрации NaOH (1) и добавок NaCl к 1 M NaOH (2) на скорость цементации германия (IV) амальгамой натрия при 80° С. Продолжительность цементации 30 мин.

Казахский государственный университет
им. С. М. Кирова
Алма-Ата

Поступило
20 XII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Т. Козловский, А. И. Зебрева, В. П. Гладышев, Амальгамы и их применение, Алма-Ата, 1971.
- ² В. П. Гладышев, Р. Ш. Еникеев и др., ЖПХ, 43, 994 (1970).
- ³ В. П. Гладышев, М. Т. Козловский, А. Г. Бариков, ДАН, 188, 939 (1969).
- ⁴ В. П. Гладышев, М. Т. Козловский, В. М. Степанов, ЖПХ, 44, 1506 (1971).
- ⁵ А. Н. Фрумкин, Вопр. химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1955, стр. 402.
- ⁶ М. В. Симонова, А. Л. Ротинян, Усп. хим., 34, 734 (1965).
- ⁷ Е. В. Леонтович, Сборн. Исследования по электроосаждению и растворению металлов, «Наука», М., 1971, стр. 99.
- ⁸ В. В. Лосев, А. И. Молодов, ДАН, 135, 1432 (1960).
- ⁹ Ф. Я. Кульба, В. Е. Миронов, Химия таллия, Л., 1963.
- ¹⁰ Л. И. Антропов, Тр. IV совещ. по электрохимии, Изд. АН СССР, 1959, стр. 34; М. Г. Смирнова, В. А. Смирнов, Л. И. Антропов, Научн. Тр. Новочеркасск. политехнич. инст., 34 (48), 69 (1956).