

УДК 669.223.4

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Л. А. ШАМИС, И. А. КАКОВСКИЙ, В. В. ЛОДЕЙЩИКОВ, О. Д. ХМЕЛЬНИЦКАЯ

**КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СЕРЕБРА
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СОЛЕЙ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 4 II 1974)

В связи с поисками других, кроме цианида, растворителей благородных металлов была исследована тиомочевина. Установлено, что растворение металлических золота и серебра в водных растворах тиомочевины протекает с достаточной скоростью только в присутствии сульфата окиси железа. Однако действие этого реагента оказалось сложным: без него растворение металлов протекало с малой скоростью, а при его избытке заметно замедлялся процесс растворения. Особенно это было заметно при растворении металлического серебра. В связи с этим представлялось целесообразным подробнее исследовать роль ионов трехвалентного железа.

Как известно, серебро — металл менее благородный, чем золото, и может реагировать с ионами трехвалентного железа и в отсутствие тиомочевины или других комплексообразователей и окислителей, так как для реакции $\text{Ag}^0 + \text{Fe}^{3+} = \text{Ag}^+ + \text{Fe}^{2+}$, $E_{298}^\circ = +0,7991 - 0,7698 * = +0,0293$ в, $K_0 = 0,320$. Концентрация ионов серебра в растворе будет равна:

$$[\text{Ag}^+] = K_0 [\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] / 3[\text{Fe}^{2+}].$$

Следовательно, концентрация серебра в растворе может быть довольно высокой и достаточной для полного извлечения его из руд и концентратов. И с точки зрения кинетики действие ионов трехвалентного железа как одноэлектронного окислителя не должно сопровождаться кипятическими осложнениями, что и было подтверждено экспериментально.

Опыты были проведены по методике врачающегося диска⁽²⁾. В первой серии опытов (25° , 40 об/мин, концентрация серной кислоты 0,051 мол/л) было изучено влияние концентрации ионов трехвалентного железа на скорость растворения серебра. Оказалось, что при использовании сернокислой соли трехвалентного железа нет линейной зависимости между скоростью растворения и концентрацией ионов железа: при концентрациях выше 0,02 г-ион/л наблюдается заметное торможение процесса растворения (рис. 1A, 1). На основании большого числа предыдущих работ⁽²⁾, было высказано предположение, что причиной этого является образование трудно растворимых пленок на поверхности серебра. Это предположение было проверено двумя независимыми методами. Во-первых, вместо сульфата трехвалентного железа был взят его нитрат. При применении этого реагента (25° , 40 об/мин, концентрация азотной кислоты 0,04 мол/л) наблюдается прямолинейная зависимость между скоростью растворения и концентрацией нитрата железа (рис. 1A, 2). Скорость растворения в одной азотной кислоте такой концентрации очень мала — порядка $4 \cdot 10^{-10}$ г-ат/см²·сек и ею можно пренебречь. Во-вторых, пленки были исследованы на микронализаторе «Камека». Под бинокуляром на серебряном диске были видны стекловидные образования белого цвета. Они были осторожно сняты бам-

* Потенциал 0,7698 в взят из⁽⁴⁾.

буковой палочкой и помещены на алюминиевую фольгу, покрытую слоем клея БФ. Под зондом были просмотрены диск и фольга с нанесенной пленкой. На обоих объектах регистрируются линии Ag, Fe, S. Распределение этих элементов по поверхности очень неравномерно — в точках с минимальным содержанием серебра отмечено максимальное содержание железа и серы. Участки, в которых отсутствует серебро, не обнаружены. Из приведенных данных следует, что наличие пленок на поверхности серебра, которые тормозят процесс растворения, доказано достаточно убедительно.

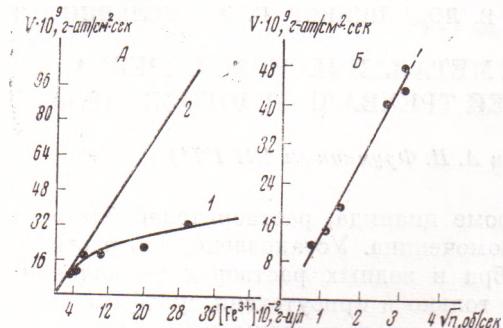


Рис. 1. Зависимость скорости растворения серебра от концентрации трехвалентного железа (1 — в сульфатном и 2 — в нитратном растворе) (А) и от числа оборотов диска (Б)

сульфатом (40 об/мин, концентрация железа 0,051 мол/л) и с нитратом (50 об/мин, концентрация железа 0,024 г-ион/л, азотной кислоты 0,04 мол/л). Результаты этих двух серий опытов — вычисленные величины констант скорости растворения серебра, приведены на рис. 2. При 25° для опытов с сульфатом трехвалентного железа $k = 4,0 \cdot 10^{-7}$, а с нитратом $4,6 \cdot 10^{-7} \text{ л}/\text{см}^2 \cdot \text{сек}^{1/2} \cdot \text{об}^{1/2}$. Экспериментальные энергии активации соответственно равны 8,19 и 5,55 ккал/моль. Меньшее значение энергии активации в нитратных растворах хорошо согласуется с большими скоростями растворения в них вследствие образования более тонких и проницаемых пленок на реакционной поверхности.

Как уже было показано ранее (3-5), наиболее надежным критерием характера процесса является зависимость его скорости от интенсивности перемешивания, а большое значение экспериментальной энергии активации свидетельствует лишь о наличии осложнений диффузии, вызываемых образованием пленок на реакционной поверхности или ступенчатым протеканием реакции (и в этом случае образуются пленки промежуточных продуктов). Для окончательного заключения о характере исследуемой реакции сравним величины экспериментальной и рассчитанной теоретически констант скорости. Для

Для выяснения характера процесса растворения была изучена зависимость его скорости от числа оборотов диска (25° , концентрация сульфата трехвалентного железа 0,035 г-ион/л, серной кислоты 0,051 мол/л). Найденная зависимость характерна для диффузионного режима — скорость растворения строго пропорциональна корню квадратному из числа оборотов диска (рис. 1Б).

Учитывая различное влияние сульфата и нитрата железа на скорость растворения серебра, влияние температуры изучалось и с

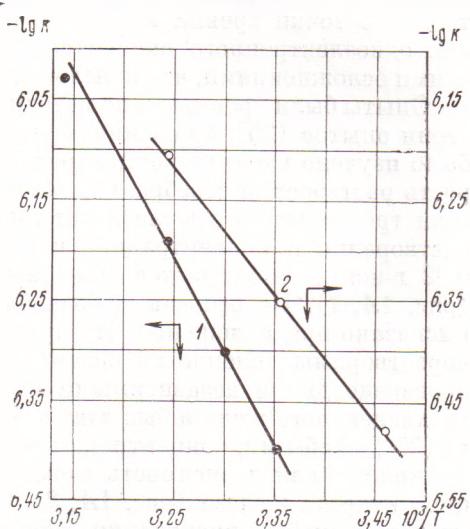


Рис. 2. Зависимость величины константы скорости реакции растворения серебра от температуры. 1 — в растворе сульфата окиси железа, 2 — в растворе нитрата трехвалентного железа

вычисления последней необходимо знать коэффициент диффузии нитрата трехвалентного железа. Используя величины эквивалентных электропроводностей (⁶), нашли этот коэффициент равным $1,2 \cdot 10^{-5}$ см²/сек, а по известному уравнению (⁷), при 25° и $m=1$, была вычислена теоретическая константа скорости реакции растворения:

$$k = 3,40 \cdot 10^{-3} (D)^{2/3} = 3,40 \cdot 10^{-3} (1,2 \cdot 10^{-5})^{2/3} = 1,8 \cdot 10^{-6} \text{ л/см}^2 \cdot \text{сек}^{1/2} \cdot \text{об}^{1/2}.$$

Расхождение между опытом и теорией составляет менее одного порядка, что характерно для реакций, протекающих в диффузионном режиме, но осложненных образованием пленок на реакционной поверхности, неполной диссоциацией солей и образованием комплексных нитратов и сульфатов трехвалентного железа. При растворении серебра в растворах нитрата трехвалентного железа константа скорости реакции равна 25% от теории и не изменяется с повышением концентрации реагента-растворителя, а при использовании сульфата окиси железа она будет тем меньше, чем выше концентрация этого реагента, поскольку сульфатные пленки образуются предпочтительнее нитратных. С повышением температуры раствора это расхождение заметно снижается (большая энергия активации).

Было изучено влияние примесей в растворе. Более сильное подкисление раствора (25° , 40 об/мин, концентрация трехвалентного железа 0,035 г-ион/л) от 0 до 0,82 мол/л несколько повысило скорость растворения серебра — от $1,16$ до $1,38 \cdot 10^{-8}$ г-ат/см², а повышение концентрации ионов двухвалентного железа (25° , 40 об/мин, концентрация трехвалентного железа 0,035 г-ион/л и серной кислоты 0,051 мол/л) от 0 до 0,04 г-ион/л снизило скорость от $1,18$ до $0,36 \cdot 10^{-8}$ г-ат/см². сек.

Ниже сопоставлены величины констант скоростей реакций растворения металлического серебра в водных растворах различных реагентов-растворителей при 25° :

цианид натрия $k = 5,9 \cdot 10^{-7}$;

соли трехвалентного железа $k = 4,0 - 4,6 \cdot 10^{-7}$;

тиомочевина и сульфат окиси железа $k = 0,61 \cdot 10^{-7}$ (по тио), $k = 7,1 \cdot 10^{-7}$ (по железу).

Из этих данных следует, что соли трехвалентного железа мало уступают в части скорости растворения серебра цианиду натрия, имея перед последним бесспорное преимущество экономического и санитарно-гигиенического характера. Обращает на себя внимание незначительное различие скоростей растворения серебра в растворах солей трехвалентного железа в присутствии тиомочевины и без нее. Роль тиомочевины, видимо, сводится в основном к снижению толщины пленок на поверхности серебра, для чего требуется ее значительный избыток (константа скорости по тиомочевине на целый порядок ниже, чем по железу).

Скорость растворения серебра можно вычислить из уравнения для диффузионного режима: $V = Q/St = kcn^1$. При 25° для растворов нитрата и разбавленных (до 0,02–0,03 г-ион/л) растворов сульфата трехвалентного железа $k = 4,6$ и $4,0 \cdot 10^{-7}$ л/см² · сек^{1/2} · об^{1/2}, а в более концентрированных растворах сульфата окиси железа можно использовать данные, приведенные на рис. 1A. Величины констант скоростей для других температур можно вычислить из уравнения

$$\lg k_t = \lg k_{298} + \Delta E (T - 298) / 1364,3 T,$$

используя величины энергий активации, приведенные выше (5,55 ккал/моль для нитрата и 8,19 ккал/моль для сульфата трехвалентного железа).

Результаты проведенного исследования свидетельствуют об определенной перспективности использования солей трехвалентного железа при обработке некоторых типов серебросодержащих руд и концентратов. Особенно благоприятным объектом являются серебро-марганцевые руды: во-первых, потому, что при использовании других методов извлечения серебра

они относятся к категории очень упорных и требуют сложной и дорогой предварительной подготовки⁽⁸⁾; во-вторых, при применении подкисленных растворов сульфата окиси железа можно дополнительно извлекать и марганец и, в-третьих, наличие в руде минералов марганца в высшей его валентности будет способствовать окислению ионов двухвалентного железа до трехвалентного (можно использовать более дешевый железный купорос вместо сульфата окиси железа).

Пути интенсификации процесса: энергичное перемешивание (оно способствует стиранию поверхностных пленок, кроме усиленного подвода реагента-растворителя к поверхности), повышение концентрации ионов железа и температуры. Применение предложенного реагента-растворителя для обработки упорной серебро-марганцевой руды одного из месторождений Советского Союза позволило получить высокие технологические показатели: извлечение серебра 94% и марганца 92%. Более сложная схема (процесс Мак Клюски) — предварительное выщелачивание руды сернистым газом, промывка кека и его последующее цианирование дает 92—93% извлечения серебра, т. е. даже немного ниже, чем по предлагаемой схеме. Последняя имеет ряд преимуществ: а) отпадают операции выщелачивания сернистым газом и отмычки кека, б) реагент-растворитель значительно дешевле цианида, менее токсичен и дефицитен, а при наличии окислов марганца расход его невелик, в) можно получить значительно большие максимальные скорости растворения (даже при концентрации ионов трехвалентного железа, равной 0,03 г-ион/л или 1,7 г/л, эта скорость на порядок выше, чем при цианировании с продувкой раствора воздухом), г) гораздо проще обезвреживание промыщленных истоков.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступило
18 I 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D. O. Wittemore, D. Langmuir, J. Chem. and Eng. Data, v. 17, № 3, 288 (1972).
² И. А. Каковский, Цветные металлы, № 12, 18 (1970). ³ И. А. Каковский, В. В. Губайловский, ДАН, т. 184, № 5, 1157 (1969). ⁴ Н. И. Сорокина, И. А. Каковский, ДАН, т. 199, № 4, 844 (1971). ⁵ И. А. Каковский, Н. И. Сорокина, ДАН, т. 206, № 2, 387 (1972). ⁶ Г. Харнед, Б. Оуэн, Физическая химия растворов электролитов, ИЛ, 1952, стр. 174. ⁷ В. В. Губайловский, И. А. Каковский, Б. Д. Халезов, Цветные металлы, № 5, 32 (1972). ⁸ И. Н. Плаксин, Металлургия благородных металлов, 1958, стр. 331.