

УДК 669.2.046:541.11

## Кинетические характеристики растворения серебра в азотнокислых растворах в присутствии нитрата аммония

А. Б. ЛЕБЕДЬ, Д. Ю. СКОПИН, Г. И. МАЛЬЦЕВ

ОАО “Уралэлектромедь”,  
ул. Ленина, 1, Верхняя Пышма 624091 (Россия)

E-mail: mgi@elem.ru

(Поступила 01.11.11; после доработки 18.11.11)

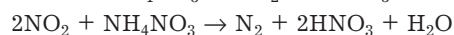
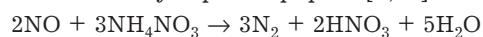
### Аннотация

Изучены кинетические особенности и механизм растворения серебра при выщелачивании золото-серебряного сплава азотнокислыми растворами в присутствии нитрата аммония под давлением газовой фазы продуктов реакции методом вращающегося диска. Выявлены параметры протекания процесса во внешнедиффузионной, кинетической и переходных областях. Определены факторы, лимитирующие скорость процесса растворения металлического серебра.

**Ключевые слова:** серебро, азотная кислота, нитрат аммония, кинетические характеристики

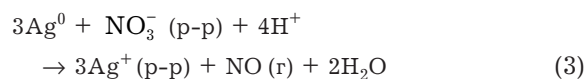
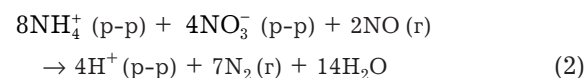
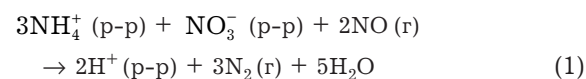
### ВВЕДЕНИЕ

В аффинажной технологии переработки золотосеребряного сплава (93.5–95 % Ag, 3.5–4.4 % Au, 1–1.6 % Cu, 0.4–0.9 % Te, 0.1–0.2 % Pd, 0.03–0.06 % Pt) серебро растворяют в азотнокислых растворах в присутствии нитрата аммония [1]. Последний взаимодействует с выделяющимися оксидами азота (II, IV) с дефиксацией элементного азота по реакциям в молекулярной форме [2, 3]:



Ранее было установлено [4], что взаимодействие в системе  $\text{NO}(\text{г}) - \text{N}_2(\text{г}) - \text{H}^+(\text{р-р}) - \text{NH}_4^+(\text{р-р}) - \text{NO}_3^-(\text{р-р}) - \text{Ag}^+(\text{р-р}) - \text{Ag} - \text{H}_2\text{O}$  – многостадийный процесс, который протекает по нескольким маршрутам (последовательному, параллельному, сопряженному) с неоднозначной математической зависимостью между количественными изменениями исходных и промежуточных компонентов гетерогенной системы при участии азота с различной степенью окисления. Для стехиометрического описания всей совокупности про-

цессов, протекающих в неравновесной, со-общающейся со внешней средой системе, достаточно трех линейно независимых реакций в ионной форме [4]:

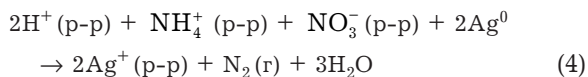


которые характеризуются отрицательными значениями изменения свободной энергии Гиббса и могут протекать до полного расходования исходных реагентов.

Уравнения сопрягающей (1) и сопрягаемой (2) реакций, одновременно протекающих в системе, но в разных направлениях, отражают различное стехиометрическое соотношение между исходными реагентами и продуктами взаимодействия оксида азота (II) с нитратом аммония в азотной кислотой, которое сопровождается дефиксацией элементного азота  $\text{N}_2$  [2].

В равновесной, изолированной от внешней среды системе результирующие взаимодей-

ствия можно описать одним стехиометрическим уравнением реакции:



Для расчета изменения содержаний всех компонентов системы достаточно контролировать количество ионов  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Ag}^+$  [4].

Цель данной работы – исследование кинетических характеристик растворения металлического серебра из состава золотосеребряных сплавов в азотнокислых растворах в присутствии нитрата аммония под давлением образующейся газовой фазы. Полученные данные позволяют оптимизировать процесс приготовления серебрясодержащего электролита для последующего процесса электроэкстракции с получением товарного катодного серебра [5].

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование закономерностей в неравновесной системе  $\text{NO}(\text{r}) - \text{N}_2(\text{r}) - \text{H}^+(\text{p-p}) - \text{NH}_4^+(\text{p-p}) - \text{NO}_3^-(\text{p-p}) - \text{Ag}^+(\text{p-p}) - \text{Ag} - \text{H}_2\text{O}$  проводили при следующих условиях. В стакан автоклава ( $1.5 \text{ дм}^3$ ) загружали пластину из серебра (СрА-1 ГОСТ 28595–90) размером  $100 \times 100 \times 8 \text{ мм}$ , заливали  $1 \text{ дм}^3$  раствора следующего состава, моль/ $\text{дм}^3$ :  $\text{HNO}_3$  2.22,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  0.8. Систему герметизировали, вакуумировали и нагревали до температуры 378 К. По достижении в системе избыточного (0.05 МПа) давления, регулируемого гидрозатвором, отбирали исходную пробу. Последующие отборы проб для анализа  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{Ag}^+$  [6–8] проводили с интервалами в 5–15 мин.

Для равновесной системы использовали раствор с содержанием 0.52 моль/ $\text{дм}^3$   $\text{HNO}_3$  и 0.99 моль/ $\text{дм}^3$   $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По мере протекания реакций (1)–(3) концентрации ионов аммония и азотной кислоты в системе уменьшаются, а ионов серебра увеличиваются вследствие расхода азотной кислоты на растворение металлического серебра. Этот процесс сопровождается выделением продуктов восстановления нитрат-иона, преимуще-

ственно оксида азота (II) [4, 9], составляющего газовую фазу. Ионы аммония взаимодействуют с  $\text{NO}$  по реакциям дефиксации связанного азота (1), (2), регенерируя ионы водорода и увеличивая количество растворенного серебра по реакции (3). Изменение концентрации ионов аммония и, следовательно, скорость процесса дефиксации азота близки к нулю через 105 мин с начала опыта при продолжающемся процессе растворения серебра (рис. 1, табл. 1).

Для неравновесной системы отношения  $\Delta n_{\text{H}^+}/\Delta n_{\text{NH}_4^+}$  и  $\Delta n_{\text{Ag}^+}/\Delta n_{\text{NH}_4^+}$  во времени возрастали в интервалах 2.041–2.72 и 2.063–2.834 соответственно, а минимум отношения  $\Delta n_{\text{H}^+}/\Delta n_{\text{Ag}^+}$ , изменяющегося за 150 мин в интервале 0.99–0.96, через 105 мин с начала процесса составил 0.929.

Для равновесной системы абсолютные значения отношений на протяжении 90 мин оставались практически постоянными:  $\Delta n_{\text{H}^+(\text{Ag}^+)}/\Delta n_{\text{NH}_4^+} \approx 2$ ;  $\Delta n_{\text{H}^+}/\Delta n_{\text{Ag}^+} \approx 1$ , в соответствии с уравнением (4) (см. табл. 1). В условиях относительного недостатка ионов аммония, расходуемого при дефиксации связанного азота с последующим удалением из системы газообразных продуктов реакции  $\text{NO}$  и  $\text{N}_2$ , для неравновесной системы абсолютные значения отношения возрастают:  $\Delta n_{\text{H}^+}/\Delta n_{\text{NH}_4^+}$  и  $\Delta n_{\text{Ag}^+}/\Delta n_{\text{NH}_4^+} > 2$ .

Влияние нитрата аммония на растворение серебра изучено методом вращающегося диска [10] на системе азотная кислота – нитрат

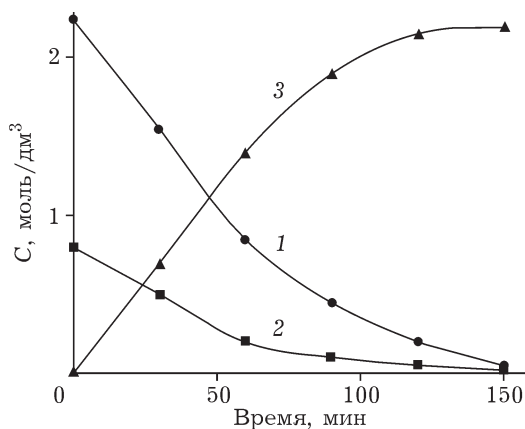


Рис. 1. Зависимость концентраций  $\text{HNO}_3$  (1),  $\text{NH}_4^+$  (2),  $\text{Ag}^+$  (3) от продолжительности растворения серебра.

ТАБЛИЦА 1

Показатели процесса растворения серебра

Продолжи- тельность, мин	Изменение приращения количества компонентов, моль			Отношение приращений			Давление, МПа
	$\Delta n_{\text{NH}_4^+}$	$\Delta n_{\text{H}^+}$	$\Delta n_{\text{Ag}^+}$	$\frac{\Delta n_{\text{H}^+}}{\Delta n_{\text{NH}_4^+}}$	$-\frac{\Delta n_{\text{H}^+}}{\Delta n_{\text{Ag}^+}}$	$-\frac{\Delta n_{\text{Ag}^+}}{\Delta n_{\text{NH}_4^+}}$	
<i>Неравновесная система</i>							
30	-0.333	-0.679	0.686	2.041	0.990	2.063	0.05
60	-0.632	-1.341	1.366	2.122	0.982	2.161	0.05
90	-0.754	-1.756	1.896	2.340	0.931	2.513	0.05
105	-0.786	-2.000	2.152	2.545	0.929	2.738	0.05
120	-0.786	-2.013	2.164	2.562	0.930	2.755	0.05
150	-0.786	-2.137	2.226	2.720	0.960	2.834	0.05
<i>Равновесная система</i>							
30	-0.538	-0.267	0.541	2.019	0.996	2.028	3.12
60	-0.786	-0.390	0.790	2.013	0.995	2.024	4.56
90	-0.910	-0.452	0.919	2.011	0.990	2.031	5.28

аммония – металлическое серебро при следующих условиях. В стакан автоклава заливали 0.8 дм<sup>3</sup> раствора 0.5–1.25 М HNO<sub>3</sub> + 0.1–1 М NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> и нагревали до температуры 353–370 К. После достижения заданной температуры устанавливали обойму с дисковым образцом серебра рабочей площадью 1.18 и 2.36 см<sup>2</sup>, герметизировали систему и задавали вращение диска с частотой 8.33–18.33 с<sup>-1</sup>. Через 1 мин отбирали исходную пробу, последующий отбор проб производили с интервалом в 15 мин.

Выявленная пропорциональная зависимость скорости растворения серебра от числа оборотов диска в степени 0.5 в интервале частот вращения 8.33–11.67 с<sup>-1</sup> свидетельствует о том, что процесс лимитируется массопереносом исходных реагентов и продуктов реакции в объеме раствора. В этой связи дальнейшие исследования проводили при частоте вращения 16.67 с<sup>-1</sup>, исключаяющей внешнедиффузионные затруднения (рис. 2, а).

Полученные зависимости скорости растворения серебра от исходной концентрации кислоты подчиняются экспоненциальному закону (см. рис. 2, б), как в отсутствии нитрата аммония (кривые 1–4), так и при его наличии в исследованном интервале концентраций 0.2–1 моль/дм<sup>3</sup> (кривая 5). Для кривых 1–5 (см. рис. 2, б) отношение приращений  $\Delta \lg V / \Delta \lg [\text{HNO}_3]$  составляет примерно 3 (для кривых 1–4) и 1 (для кривой 5).

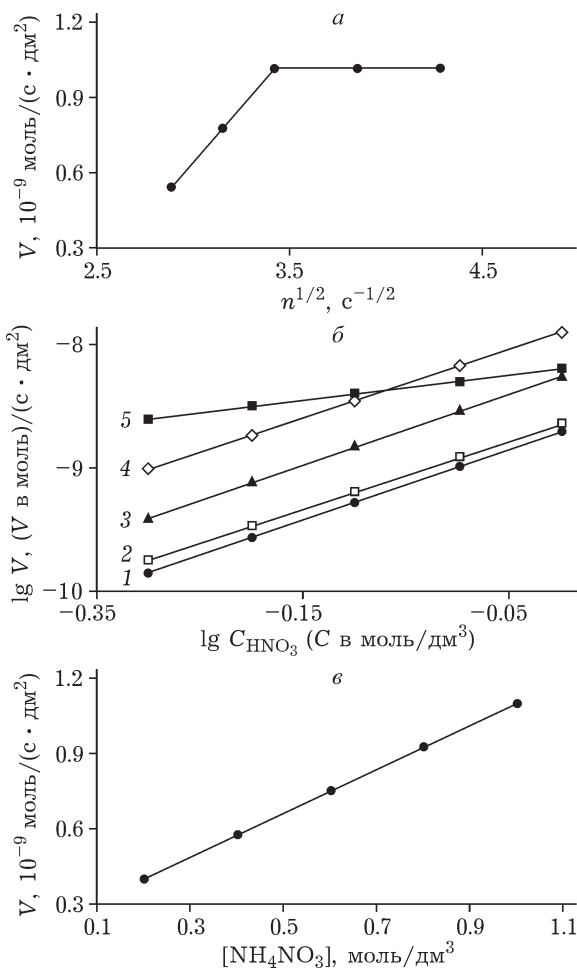


Рис. 2. Зависимость скорости растворения серебра от скорости перемешивания (а), исходной концентрации HNO<sub>3</sub> (б) и NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (в): а – температура, К: 353 (1), 363 (2), 373 (3, 5), 383 (4); исходная концентрация HNO<sub>3</sub> 0.5 М; б – исходная концентрация NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, М: 0 (1–4), 0.5 (5); в – исходная концентрация HNO<sub>3</sub> 0.5 М.

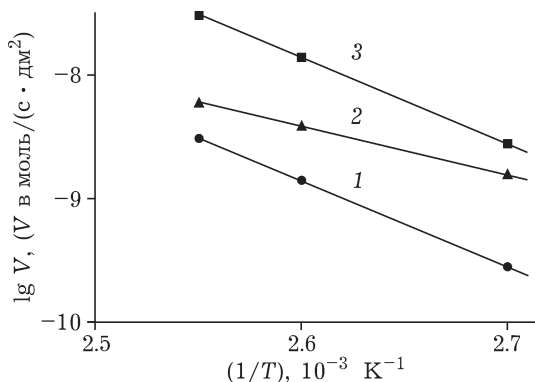


Рис. 3. Зависимость скорости растворения серебра от температуры при концентрации  $\text{HNO}_3$  0.5 (1, 2) и 1 моль/дм<sup>3</sup> (3),  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  0.5 моль/дм<sup>3</sup> (2).

Установлено, что при низком содержании нитрата аммония ( $\leq 0.15$  моль/дм<sup>3</sup>) скорость растворения серебра остается постоянной и пропорционально возрастает в интервале концентраций  $\text{NH}_4^+$  0.2–1 моль/дм<sup>3</sup> (см. рис. 2, в). Порядок реакции по нитрату аммония равен 0.64 при исходной концентрации азотной кислоты 0.5 моль/дм<sup>3</sup>. Изучение влияния площади серебряного диска показало, что скорость растворения металла в азотнокислых растворах не зависит от наличия в системе нитрата аммония и пропорциональна площади рабочей поверхности ( $S$ ), находящейся в контакте с раствором.

Получены экспериментальные значения энергии активации (рис. 3) при следующих условиях процесса: температурный интервал 363–393 К, концентрация азотной кислоты 0.5–1 моль/дм<sup>3</sup>, отсутствие/наличие в растворе 0.2–1 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Они составили  $(126.4 \pm 2.3)$  и  $(68.9 \pm 1.1)$  кДж/моль (см. рис. 3, кривые 1, 3 и 2) соответственно. Температурные коэффициенты реакции ( $\gamma$ ) определены по уравнению

$$\gamma = V_{T+10i}/V_T$$

где  $V_T$  – скорость растворения серебра при температуре  $T$ , моль/(с · дм<sup>2</sup>);  $i = 1, \dots, n$ . В исследуемых условиях они составили 3.07–2.77 и 1.81–1.79 для опытов с присутствием и отсутствием в растворе  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  соответственно (см. рис. 3, кривые 1, 3 и кривая 2).

Установлено, что при температуре выше 373 К взаимодействие ионов аммония с оксидом азота протекает в области смешанной кинетики с выделением ионов водорода, а да-

лее процесс растворения серебра идет согласно уравнению (3).

Получено экспериментальное кинетическое уравнение растворения серебра в растворе с 0.5–1.2 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{HNO}_3$  при температуре 363–393 К, с порядком реакции  $n = 3$  [11]:

$$V_1 = k_1[\text{HNO}_3]^3 S \exp(-15246.1T^{-1})$$

где  $k_1$  – экспериментальная константа скорости растворения серебра в отсутствие нитрата аммония,  $k_1 = 7.859 \cdot 10^{10}$  дм<sup>5</sup>/(с · моль<sup>2</sup>);  $[\text{HNO}_3]$  – концентрация кислоты, моль/дм<sup>3</sup>;  $S$  – площадь диска, дм<sup>2</sup>;  $T$  – температура, К.

Экспериментальное кинетическое уравнение растворения серебра без внешнедиффузионных ограничений для растворов, содержащих 0.2–1 моль/дм<sup>3</sup> азотной кислоты и нитрата аммония, при 363–393 К с порядком реакции по кислоте  $n = 1$  имеет вид

$$V_2 = k_2[\text{HNO}_3][\text{NH}_4\text{NO}_3]^{0.64} S \exp(-8289.3T^{-1})$$

где  $k_2$  – экспериментальная константа скорости растворения серебра в присутствии нитрата аммония,  $k_2 = 2.035 \cdot 10^3$  дм<sup>0.92</sup>/(с · моль<sup>0.64</sup>);  $[\text{NH}_4\text{NO}_3]$  – исходная концентрация нитрата аммония, моль/дм<sup>3</sup>.

Произведена оценка возможных диффузионных торможений в процессе растворения металлического серебра, обусловленных возникновением насыщенной концентрационной пленки ( $\sim 3$  моль/дм<sup>3</sup>) нитрата серебра на поверхности раздела твердой и жидкой фаз. В этом случае реагенты-окислители могут участвовать в реакции по мере диффузии на поверхность металла из объема раствора следующего состава, моль/дм<sup>3</sup>:  $\text{Ag}$   $2.5 \cdot 10^{-5}$ ,  $\text{H}^+$  0.5,  $\text{NH}_4^+$  0.5,  $\text{NO}_3^-$  1.0.

Коэффициенты диффузии ( $D_T$ ) компонентов системы при 373–393 К (табл. 2) рассчитаны по уравнению [12]

ТАБЛИЦА 2

Расчетные значения коэффициентов диффузии  $D_T$ ,  $10^{-3}$  см<sup>2</sup>/с

$T$ , К	$\text{H}^+$	$\text{Ag}^+$	$\text{NH}_4^+$	$\text{NO}_3^-$
298*	9.34	1.65	1.97	1.9
373	36.7	6.47	7.72	7.45
383	41.7	7.36	8.78	8.48
393	41.7	8.31	9.91	9.56

\*По данным [12].

ТАБЛИЦА 3

Расчетные значения скорости диффузии  $V_i$ ,  $10^{-5}$  моль/(см<sup>2</sup>·с)

T, К	H <sup>+</sup>	Ag <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
373	1.83	1.94	0.386	0.745
383	2.09	2.21	0.439	0.848
393	2.35	2.49	0.495	0.956

$$k_T = [6.21 \cdot 10^{-4} (2\pi)^{0.5} (D_T)^{0.667}] m^{-1} v^{-1}$$

$$D_T = D_{298} (T \mu_{298} / 298 \mu_T)$$

где  $m$  – стехиометрический коэффициент;  $v$  – кинетическая вязкость раствора, см<sup>2</sup>/с;  $\mu$  – динамический коэффициент вязкости раствора, МПа·с. Для ионов серебра:  $D_{298} = 1.698 \cdot 10^{-2}$ ;  $D_{373} = 6.71 \cdot 10^{-5}$ .

По абсолютной величине коэффициенты диффузии  $D_T$  для ионов аммония, серебра и нитрат-ионов близки между собой и почти в четыре раза меньше по сравнению с таковыми для ионов водорода. Таким образом, окисление металлического серебра лимитируется транспортом нитрат-ионов в зону реакции, а ионы аммония, которые не участвуют в процессе растворения серебра, могут создать дополнительные диффузионные затруднения.

Расчетана скорость диффузии ионов в растворе ( $V_i$ ) [13]:

$$V_i = \pm dm/d\tau = D(C_n - C_0)\delta^{-1}$$

где  $\delta = 1.61 \mu^{0.167} D^{0.333} \omega^{-0.5} = 2.3 \cdot 10^{-2}$  – толщина диффузионного слоя Левича, принятая одинаковой для всех компонентов системы, см;  $C_n$ ,  $C_0$  – концентрации ионов на границе твердой и жидкой фаз и в объеме раствора соответственно, моль/дм<sup>3</sup>;  $m$  – количество вещества, проходящего через участок единичной площади, моль/см<sup>2</sup>;  $\tau$  – продолжительность прохождения, с;  $D$  – коэффициент диффузии, см<sup>2</sup>/с.

Скорости диффузии ионов серебра и водорода близки и превышают значения для

ионов аммония и нитрат-ионов (табл. 3). Отношение скоростей диффузии компонентов системы к скорости диффузии ионов серебра ( $V_i/V_{Ag}$ ) составляет 0.94 для H<sup>+</sup>, 0.2 для NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 0.38 для NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Следовательно, диффузионные ограничения не могут быть обусловлены ионами серебра и водорода.

С учетом стехиометрических коэффициентов реакции растворения серебра рассчитаны скорости подвода реагентов в зону реакции (табл. 4), отношения которых к скорости подвода ионов серебра ( $V_p/V_{Ag}$ ) равны 0.71 (H<sup>+</sup>), 0.6 (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), 1.15 (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>).

Скорость подвода ионов NO<sub>3</sub><sup>-</sup> выше по сравнению со скоростями подвода для H<sup>+</sup> и NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, которые оказались сопоставимы со скоростью отвода Ag<sup>+</sup> из зоны реакции. Для азотнокислого раствора без нитрата аммония для нитрат-ионов отношение  $V_p/V_{Ag} = 0.87$ . Следовательно, с увеличением концентрации ионов NO<sub>3</sub><sup>-</sup> возрастают скорости подвода реагента-окислителя и растворения серебра.

При концентрации NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> ≥ 0.5 моль/дм<sup>3</sup> вследствие конкуренции близких по величинам скоростей подвода ионов водорода и аммония могут возникнуть диффузионные затруднения по доставке ионов водорода в зону реакции, которые лимитируют процесс растворения серебра.

## ВЫВОДЫ

1. Кинетические закономерности растворения металлического серебра в азотнокислых растворах без добавки и в присутствии нитрата аммония, исследованные методом вращающегося диска, определяются при соответствующих условиях следующими режимами:

а) внешнедиффузионный перенос исходных реагентов и продуктов реакции на границу раздела твердой и жидкой фаз: частота вращения ≤ 11.67 с<sup>-1</sup>; концентрация азотной кислоты менее 0.5 моль/дм<sup>3</sup>, нитрата аммония – менее 0.1 моль/дм<sup>3</sup>;

б) кинетический режим (при отсутствии внешнедиффузионных затруднений) в растворах с концентрацией азотной кислоты 0.5–1.0 моль/дм<sup>3</sup> без нитрата аммония с температу-

ТАБЛИЦА 4

Расчетные значения скорости подвода реагентов  $V_p$ ,  $10^{-5}$  моль/(см<sup>2</sup>·с)

T, К	H <sup>+</sup>	Ag <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
373	4.58	6.47	3.86	7.45
383	5.22	7.36	4.39	8.48
393	5.88	8.31	4.95	9.56

рой 363–393 К: энергия активации равна 126.7 кДж/моль; порядок реакции по кислоте равен 3;

в) переходный режим в присутствии 0.2–1.0 моль/дм<sup>3</sup> нитрата аммония в азотнокислых растворах: энергия активации 68.9 кДж/моль; порядок реакции равен 1 (по азотной кислоте) и 0.64 (по нитрату аммония).

2. Максимальная скорость растворения металлического серебра характерна для смешанного растворителя, содержащего 0.5–1.2 моль/дм<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> и 0.5 моль/л NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, с порядком реакции, равным 1 (по кислоте) и 0.64 (по нитрату аммония), при частоте вращения диска >11.67 с<sup>-1</sup> и температуре растворителя 393 К.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Лебедь А. Б., Скороходов В. И., Плеханов К. А., Мاستюгин С. А., Набойченко С. С. // Сб. инф. матер. 2-й Междунар. конф. “Благородные и редкие металлы”. Донецк, 1997. Ч. 1. С. 163.
- 2 Терещенко А. Б., Позина М. Б., Башлачева Н. Н. // Журн. прикл. химии. 1969. Т. 42, Вып. 12. С. 2678–2683.
- 3 А. с. 1447907 СССР, 1988.
- 4 Скопин Д. Ю. Совершенствование подготовки азотнокислых растворов в технологии аффинажа серебра: Дис. ... канд. техн. наук. Екатеринбург, 2002. 166 с.
- 5 Пат. 2100484 РФ, 1997.
- 6 Клыгин А. Е., Смирнова Е. Д., Завражнова Д. М. // Журн. неорганической химии. 1979. Т. 24, № 15. С. 79–80.
- 7 Шарло Г. Методы аналитической химии. М.: Химия, 1969. 386 с.
- 8 Пятницкий И. В. Аналитическая химия серебра. М.: Наука, 1975. 264 с.
- 9 Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия. М.: Высш. шк., 1988. 464 с.
- 10 Каковский И. А., Поташников Ю. М. Кинетика процессов растворения. М.: Металлургия, 1975. 224 с.
- 11 Кинетические уравнения. Кинетические кривые [Электронный ресурс]: <http://revolution.allbest.ru/chemistry/c00054058.html> (дата обрац. 02.10.2011).
- 12 Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 532 с.
- 13 Delfino M. R., Fusco A. J. // Rev. latinoamer. Ing. Quim. Aplian. 1981. Vol. 11, No. 2–3. P. 897–899.