

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.55

1. О ВОЗМОЖНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО  
 СЕРЕБРА В КИСЛЫЙ РАСТВОР ТИОКАРБАМИДА  
 ПОД ДЕЙСТВИЕМ ОЗОНА

Г. С. ЧТЯН, С. А. ВАРДАНЯНЦ, О. А. АДЖЕМЯН,  
 Д. Р. АНДРЕАСЯН и Г. Г. БАБАЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 29 VI 1973

Показана возможность извлечения металлического серебра в кислый раствор тиокарбамида (ТК) под действием озона. Выявлены оптимальные условия процесса. Установлено, что скорость извлечения подчиняется эмпирическому уравнению

$$V = 38,9 \cdot 10^{-17} \frac{C_{\text{ТК}}^{5,84} \cdot C_{\text{к}}^{0,58}}{C_{\text{оз}}^{0,40}} \text{ моль} \cdot \text{сек} \cdot \text{л.}$$

Табл. 2, библиограф. ссылки 8.

Для извлечения серебра и золота из рудных концентратов в практике широкое применение получил метод цианирования [1]. Однако цианиды, а также другие растворители серебра и золота обладают токсичными свойствами. В связи с этим возникает необходимость изыскания новых высокоэффективных растворителей серебра и золота. Сопоставление экспериментальных данных показало, что таким растворителем может оказаться кислый раствор ТК [2], обладающий склонностью к образованию стабильных комплексных соединений с солями серебра и золота [3,4].

И. Н. Плаксин и М. А. Кожухова [5,9] установили возможность извлечения металлического серебра и золота в кислый раствор ТК под действием различных окислителей. Однако ни один из предлагаемых авторами окислителей не может найти практического применения ввиду их нестабильности, дороговизны или неэффективности.

Настоящая работа посвящена применению озono-кислородной смеси для извлечения металлического серебра и золота в кислый раствор ТК.

Экспериментальная часть

Процесс растворения проводился в реакторе барботажного типа, снабженном водяной рубашкой. В нижней части реактора помещался

фильтр № 2, обеспечивающий барботирование смеси кислород—озон. Расход газовой смеси контролировался градуированным реометром. Концентрации озона и ТК определялись иодометрически [6,7], а серебра—роданометрически [8]. Серебро (99,98% чистоты) подавалось в реактор в мелкодисперсном состоянии (соответствующем сити 100).

Было изучено влияние концентраций ТК, серной кислоты, озона и температуры на скорость перехода металлического серебра в раствор.

Таблица 1

Влияние внешних факторов на процесс комплексобразования металлического серебра под действием кислого раствора ТК и озона (исходное количество металлического серебра 0,0092 г-атом/л, емкость раствора 400 мл, расход газа 30 л/час)

№ опыта	Исходные данные				Данные опыта				
	температура опыта, °С	концентрация ТК, моль/л	концентрация озона, моль/л	концентрация серной кислоты, моль/л	количество ТК		концентрация растворенного серебра, атом/л	процент извлечения серебра в раствор	время максимального извлечения, мин.
в растворе, моль/л	перасходо-валного, %								
1	25	0,245	0,00127	0,102	0,188	23,2	$0,59 \cdot 10^{-3}$	6,4	60
2	25	0,511	0,00127	0,102	0,425	16,8	$3,58 \cdot 10^{-3}$	38,5	150
3	25	0,734	0,00127	0,102	0,698	4,9	$9,07 \cdot 10^{-3}$	97,9	90
4	25	0,860	0,00127	0,102	0,773	11,0	$9,10 \cdot 10^{-3}$	97,8	90
5	25	1,184	0,00127	0,102	1,097	8,3	$9,16 \cdot 10^{-3}$	99,0	60
6	25	0,734	0,00127	0,153	0,658	10,4	$8,40 \cdot 10^{-3}$	90,3	60
7	25	0,734	0,00127	0,219	0,572	22,0	$7,00 \cdot 10^{-3}$	75,3	120
8	25	0,734	0,00074	0,102	0,570	22,4	$8,50 \cdot 10^{-3}$	91,4	270
9	25	0,734	0,00171	0,102	0,456	37,9	$8,30 \cdot 10^{-3}$	90,0	120
10	40	0,734	0,00127	0,102	0,713	2,8	$9,10 \cdot 10^{-3}$	97,9	75
11	55	0,734	0,00127	0,102	0,732	0,3	$8,41 \cdot 10^{-3}$	90,5	60
12	70	0,734	0,00127	0,102	0,732	0,3	$8,41 \cdot 10^{-3}$	90,5	90

В табл. 1 приведены данные извлечения серебра в раствор, откуда видно, что с увеличением концентрации ТК количество серебра в растворе растет до концентрации ТК 1,1841 моль/л. Более четкая зависимость была зафиксирована между временем максимального извлечения и начальной концентрацией ТК. Учитывая, что параллельно с комплексобразованием идет окисление ТК, скорость которого пропорциональна его концентрации, в дальнейших опытах за оптимальную выбрана концентрация 0,734 моль/л.

Процесс окисления ТК под действием озона был изучен отдельно в соответствующих условиях. Результаты приведены в табл. 2. Из сравнения данных (табл. 1, опыт 1 и табл. 2, опыт 4) видно, что в отсутствие комплексобразователя—серебра, расход ТК увеличивается приблизительно в три раза.

Таблица 2

Динамика окисления ТК под действием озона при 25°. Начальная концентрация ТК 0,260 моль/л, серной кислоты 0,102 моль/л, озона 0,00127 моль/л. Расход озон-кислородной смеси 30 л/час, емкость раствора 400 мл

№ опыта	Время, мин	Количество израсходованного ТК	
		моль/л	%
1	0,00	0,26000	
2	20,00	0,24700	5,0
3	30,00	0,23500	9,6
4	60,00	0,20875	19,7
5	120,00	0,15750	39,4
6	210,00	0,12000	55,0
7	300,00	0,09625	63,0

Так как серная кислота входит в состав тиокарбамидного комплекса, ее начальная концентрация должна иметь принципиальное влияние на кинетику процесса. Была поставлена серия опытов (табл. 1, опыты 3,6,7), показавших, что с увеличением концентрации серной кислоты степень извлечения серебра в раствор уменьшается. Анализ данных показывает, что на степень извлечения больше влияет концентрация кислоты, чем ТК.

### Обсуждение результатов

Наличие двух параллельно идущих реакций комплексообразования и окисления ТК в карбамид, а также их гетерогенный характер сильно осложняют интерпретацию экспериментальных данных. Тем не менее, на основании полученных кинетических данных было установлено, что скорость комплексообразования подчиняется эмпирическому уравнению:

$$V = 38,9 \cdot 10^{-17} \frac{C_{\text{ТК}}^{5,84} \cdot C_{\text{K}}^{0,58}}{C_{\text{O}_3}^{0,40}} \text{ моль/сек} \cdot \text{л.}$$

Сопоставление данных табл. 1 и 2 показывает (опыты 1 и 4), что в присутствии серебра, вследствие дополнительного расхода ТК, скорость его окисления резко уменьшается. Процесс комплексообразования, по-видимому, включает в себя окисление серебра в ион, взаимодействующий затем с лигандом (ТК). Специально поставленным опытом доказано, что и в отсутствие ТК имеет место частичный переход металлического серебра в кислый раствор. При исходной концентрации серной кислоты 0,219 моль/л, озона 0,00171 моль/л, 25°, продолжительности опыта 180 мин. извлечение металла в раствор составляет приблизительно 35%. Частичный переход серебра в раствор в отсутствие ТК, по-видимому, обусловлен взаимодействием окислительной кислоты. Присутствие ТК, очевидно, резко смещает равновесие в сторону образования иона-комплексообразователя.

Ощутимое уменьшение извлечения металла в раствор с увеличением концентрации серной кислоты (табл. 1, опыты 3,6,7) связано с увеличением скорости процесса окисления ТК.

ՄԵՏԱԳԱԿԱՆ ԱՐԾԱԹԻ ԿՈՐՉՄԱՆ ՀՆԱՐԱՎՈՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԹԻՈԿԱՐԲԱՄԻԴԻ ԹԹՎԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹ ՕԶՈՆԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՏԱԿ: I

Գ. Ս. ՉԲՅԱՆ, Ս. Ա. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆՑ, Օ. Յ. ԱՃԵՄՅԱՆ, Զ. Ռ. ԱՆԴՐԵԱՍՅԱՆ և Զ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Հաստատված է մետաղական արծաթի կորզման հնարավորությունը թիոկարբամիդի թթվային լուծույթ օզոնի ազդեցության տակ: Դուրս է բերված լուծույթ մետաղի կորզման օպտիմալ պայմանները: Պարզվել է, որ արծաթի կորզման արագությունը ենթարկվում է հետևյալ էմպիրիկ հավասարմանը՝

$$V = 38,9 \cdot 10^{-17} \frac{C_{\text{TM}}^{5,84} \cdot C_{\text{K}}^{0,58}}{C_{\text{O}_3}^{0,40}} :$$

Ուսումնասիրված է ջերմաստիճանի ազդեցությունը արծաթի լուծման պրոցեսի վրա: Հաստատված է թիոկարբամիդ-օզոն դուզահեռ ընթացող փոխազդեցության առկայությունը:

THE POSSIBILITY OF EXTRACTION OF SILVER IN ACIDIC THIOCARBAMIDE SOLUTIONS INFLUENCED BY OZONE. I

G. S. CHTIAN, S. A. VARDANIAN, O. A. AJEMIAN, D. R. ANDREASSIAN  
and H. G. BABAYAN

The possibility of extraction of silver in acidic thiocarbamide solutions influenced by ozone is demonstrated. The optimal conditions have been determined. At the same time the influence of temperature on the reaction and the oxydation of carbamide have been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ф. А. Форгард, Дж. Халперн, ЖПХ, 30, 3 (1957).
2. Н. С. Курнаков, ЖРФ.—ХО, 559, 1891.
3. J. E. Reynolds, Am. Chem. Pharm., 150, 235, 1869.
4. А. И. Шумская, Ю. И. Усатенко, Научные труды Днепропетровского химико-технологического института им. Дзержинского, Вып. XII, т. II, 173, 1961.
5. И. Н. Плаксин, М. А. Кожухова, Доклады АН СССР, 31, 7, 1941.
6. И. М. Кольтгоф и др., Объемный анализ, том. 3, Госхимиздат, 467, 1961.
7. М. С. Быковская и др., Методы определения вредных веществ в воздухе и других средах, ч. 1, Медгиз, 1963.
8. А. П. Крешков, Основы аналитической химии, Изд. «Химия», 1970, стр. 232.