

УДК 541.13

ЦЕМЕНТАЦИЯ СЕРЕБРА НА МЕДНОМ АНОДЕ

© 2005 М.Д.Батурова, Ю.Н.Ерёмичева, А.А. Веденяпин, А.М. Скундин¹

Институт органической химии РАН им. Н.Д.Зелинского

¹Институт электрохимии РАН им. Н.А.Фрумкина

Поступила в редакцию 11.10.04

Предложен метод извлечения серебра из отработанного электролита серебрения. Метод сочетает преимущества электрохимического метода и метода цементации серебра медью. Показано, что использование разработанного псевдо серебряного анода позволяет провести экологически чистое выделение серебра из электролита с высокой эффективностью без использования дорогостоящей платины.

ВВЕДЕНИЕ

Выделение цветных металлов из отработанных растворов их комплексных соединений представляет собой сложную экологическую проблему для металлообрабатывающей промышленности [1]. В то же время применение именно металлокомплексов наиболее широко распространено в этой промышленности. Например, для процессов гальванического покрытия наиболее эффективным, особенно для покрытия благородными металлами, оказывается использование различных, в основном цианидных, комплексных солей серебра, золота и др.

Основные осложнения выделения серебра из таких электролитов, в том числе содержащих желтую кровяную соль и роданиды, возможны за счет интенсивного протекания анодных процессов, приводящих к выделению цианистого водорода (при значительном подкислении прианодного пространства), или к выделению сернистого газа (при окислении роданид-аниона).

Выделение металлов из промывных вод и отработанных электролитов, содержащих цианидные комплексы можно проводить их электролизом с использованием анодов, содержащих платиновые металлы окисляющие CN⁻-ионы [2]. Возможно также выделение электроположительных металлов методом цементации с использованием неблаго-

родных металлов [3]. Ранее нами для глубокого извлечения металла из раствора его комплексной соли был разработан метод, сочетающий преимущества электрохимического метода и метода цементации, и позволяющий достичь высокой степени извлечения металла и получить его в виде компактного осадка на катоде [1]. В настоящей работе была сделана попытка применить аналогичный способ для извлечения из отработанной ванны серебрения металлического Ag.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования являлся электролит серебрения на основе роданида калия, использующийся для серебрения медных изделий в течение длительного времени. В ходе эксплуатации произошло сильное загрязнение электролита Cu, сделавшее невозможной его дальнейшую эксплуатацию. В итоге отработанный электролит содержал в 1 л 15.3 г Ag и 25 г Cu.

Кинетику процессов цементации Ag из отработанного электролита компактной Cu, переосаждения анодного осадка и катодного осаждения Ag на Pt катоде изучали при помощи потенциостата ПИ-50 в стандартной трёхэлектродной ячейке. Накопление Ag на поверхности Cu анода изучали методом обратной вольт-амперометрии. Десорбцию Ag, осаждаемого цементацией его Cu

анодом в течение заданного времени, осуществляли путём анодного растворения осадка при развертке потенциала в интервале 0 – 0.6 В ОВП со скоростью развертки 20 мВ/мин. Количество десорбированного Ag определяли по площадям, ограниченным I, E-кривыми. Кинетику переосаждения Ag и катодного осаждения его на Pt катод изучали потенциостатическим методом, измеряя стационарные токи процессов.

Электролиз отработанного электролита проводили в двухэлектродной электрохимической ячейке с платиновым анодом и стальным катодом, полностью погружёнными в раствор. Расстояние между электродами 2 см. Электролиз проводили при различной плотности тока. Напряжение на ячейке – 3 В. Периодически катод вынимали, и осадок с него снимали механическим способом, высушивали, взвешивали и химически анализировали. Зачищенный катод после снятия осадка снова погружали в раствор, и электролиз продолжали при той же плотности тока.

В качестве анода использовали также медную пластину. Электролиз в этих опытах вели также при различной плотности тока. После электролиза осадок с катода снимали механическим путем, высушивали и анализировали. К этому осадку присоединяли также осадок серебра, находящийся на аноде и серебрясодержащий шлам, накапливающийся на дне ячейки. Площади электродов в лабораторных исследованиях составляли 0.1 дм². При промышленном применении метода объём электролизёра составлял 10 л, и площади электродов составляли 4 дм².

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения области потенциалов протекания различных стадий процесса цементации Ag массивной Cu (А), анодного растворения сцементированного осадка Ag (В) и катодного осаждения Ag (С) была снята вольтамперная зависимость суммарного процесса при погружении медного анода в исследуемый электролит.

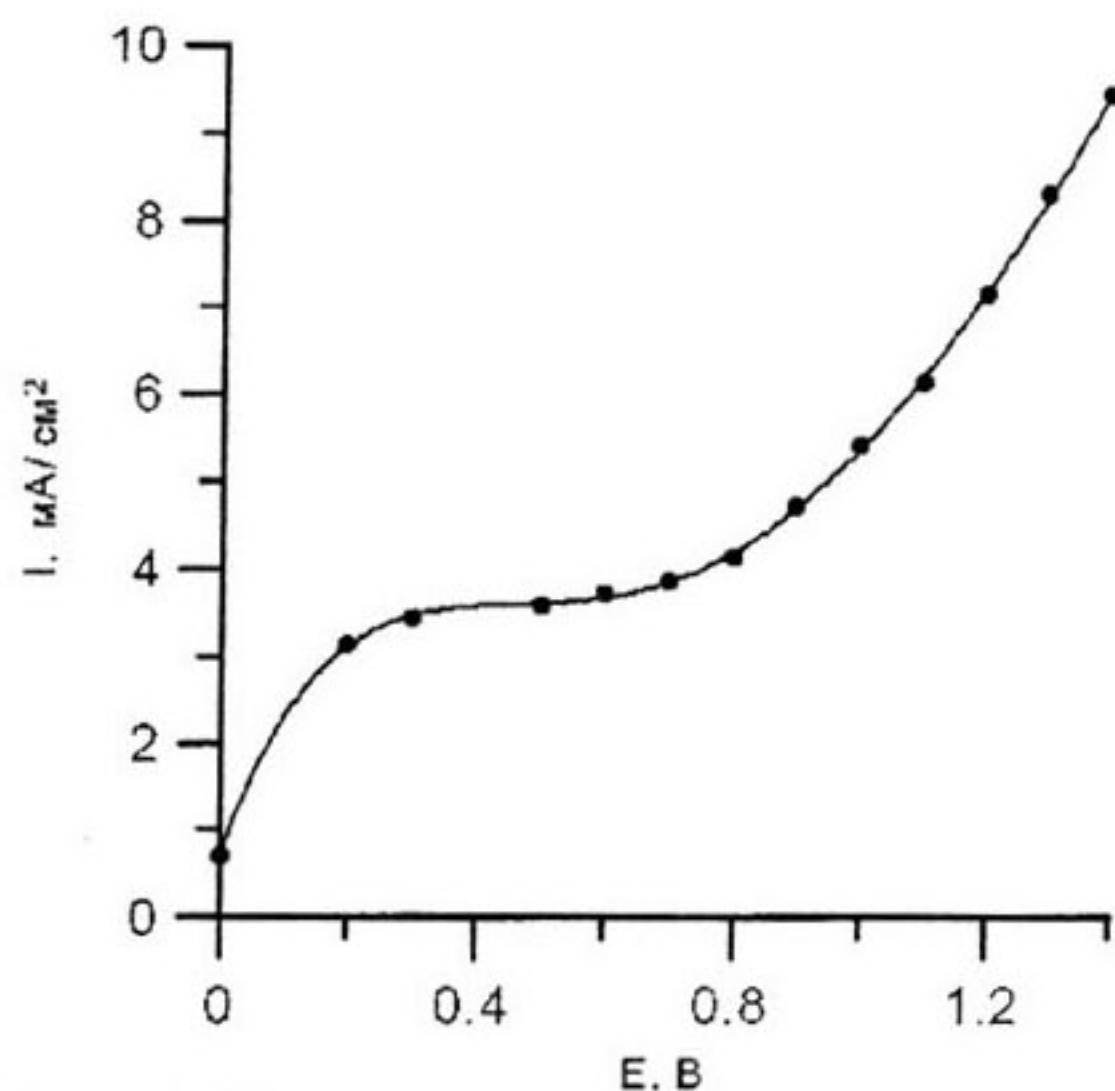
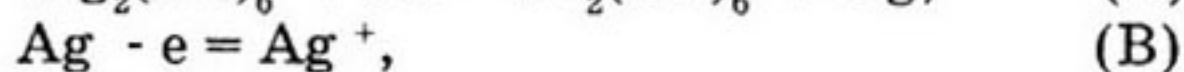
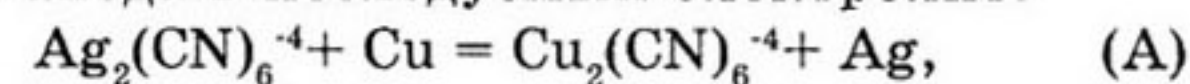


Рис. 1. Зависимость стационарного анодного тока переосаждения серебра в условиях непрерывной цементации на медном аноде.

Из рис.1 видно, что вольтамперная кривая суммарного процесса, полученная измерением стационарного тока процесса при заданном потенциале анода, имеет отчётливо выраженные две волны. Химический анализ поверхности медного анода показал, что первая волна соответствует анодному растворению сцементированного осадка Ag, а вторая – анодному растворению Cu анода. Плато в области потенциалов 0.5 – 1.0 В отвечает стационарному протеканию суммарного процесса (4 мА/см²). Величина пре-

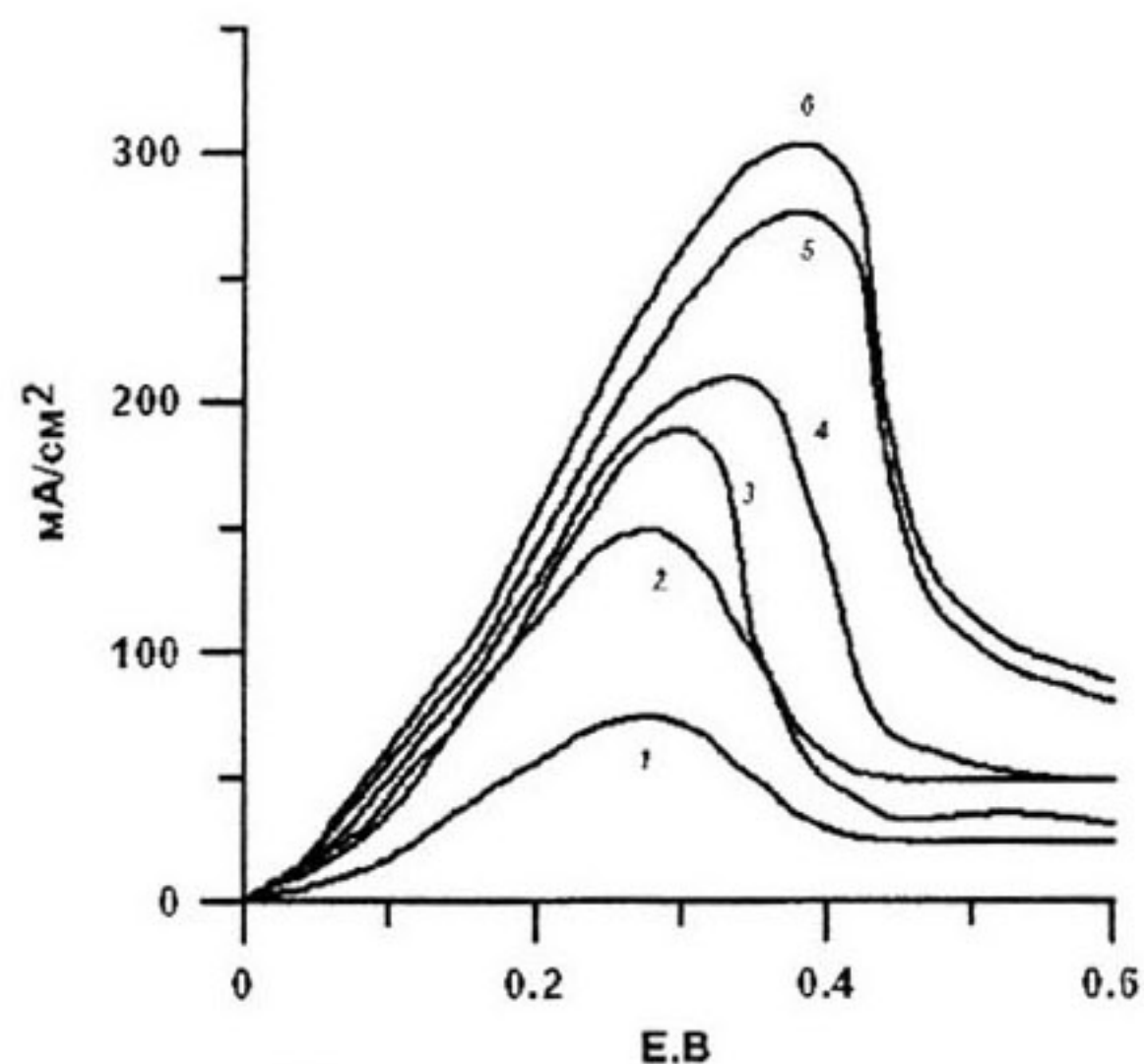


Рис. 2. I, E – кривые растворения осадков серебра на медном аноде после предварительной цементации. Время цементации серебра медью: 1 – 1, 2 – 2, 3 – 3, 4 – 4, 5 – 6 минут.

ЦЕМЕНТАЦИЯ СЕРЕБРА НА МЕДНОМ АНОДЕ

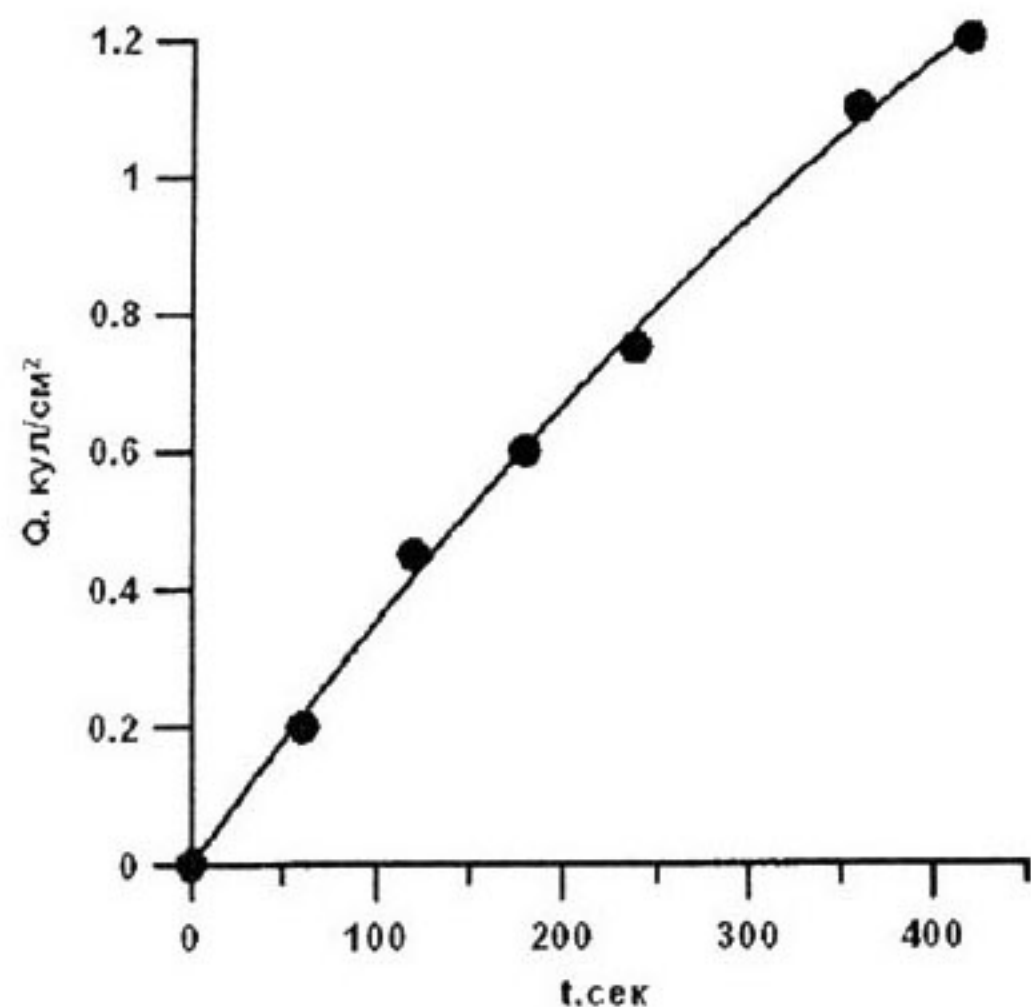


Рис. 3. Зависимость количества электричества, расходуемого на анодное растворение осадка серебра на медном аноде, от времени цементации.

дельного тока $i_{\text{сумм.}}$ определяется наиболее медленной стадией из приведённых выше. Для оценки скорости стадии (А) проводили опыты по цементации Ag на аноде в течение различного времени $t_{\text{цемент.}}$. После каждого опыта снимали I, E – кривые в области 0 – 1 В. Из рис. 2 видно, что с увеличением времени цементации токи растворения осадка Ag монотонно возрастают. Из площадей, ограниченных I, E – кривыми, находили заряды, требуемые для растворения осадка, полученного в данном опыте $Q_{\text{раств.}}$. Значения

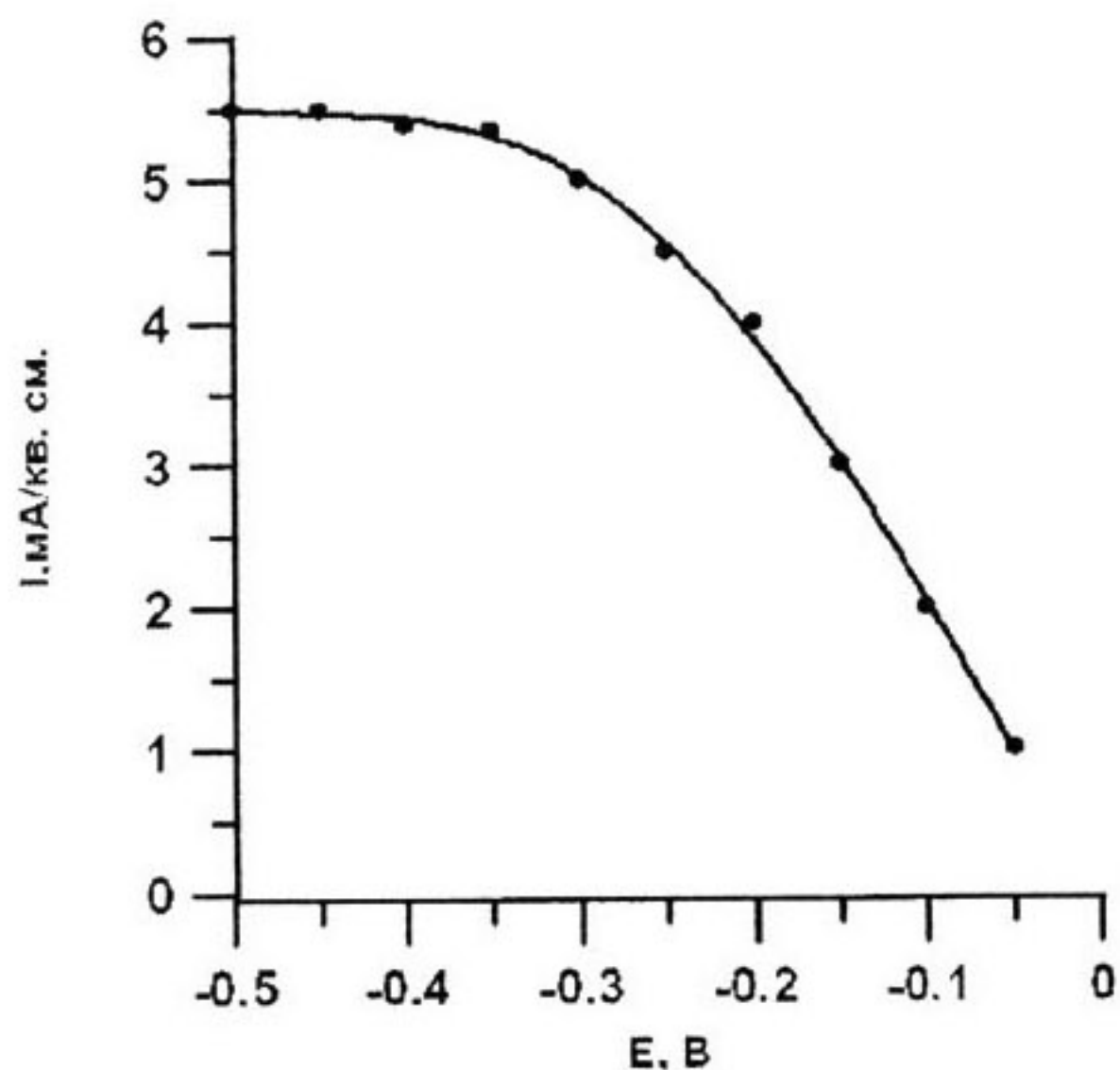


Рис. 4. Зависимость стационарного катодного тока выделения серебра на платиновом катоде из отработанного электролита.

$Q_{\text{раств.}}$ с ростом времени цементации увеличиваются, как показано на рис. 3. Наклон касательной к начальному участку кривой $Q_{\text{раств.}} - t_{\text{цемент.}}$ равен скорости цементации Ag на чистой поверхности компактной Cu. В электрических единицах эта скорость равна 4 mA/cm^2 и равна скорости суммарного процесса. Для оценки скорости стадии (С) была найдена зависимость стационарного тока катодного осаждения Ag (и частично Cu) из исследуемого электролита при использовании Pt- анода. Из рис. 4 видно, что в области 0 – -0.5 В катодный ток в ячейке растёт до предельного диффузионного тока, равного 5.5 mA/cm^2 . Сравнение полученных значений токов обсуждаемых процессов позволяет сделать вывод, что суммарный процесс электрохимического катодного осаждения Ag лимитируется скоростью диффузии ионов $\text{Ag}_2(\text{CN})_6^{-4}$ к поверхности Cu анод на стадии цементации (А).

Полученные кинетические характеристики процессов, протекающих при электрохимическом выделении Ag из отработанного электролита с использованием Cu анода, позволяют выбрать оптимальную плотность тока для практического извлечения драгметалла из накопленных отходов. Учитывая, что в ходе выделения Ag из электролита предельный ток диффузии ионов $\text{Ag}_2(\text{CN})_6^{-4}$ должен уменьшаться, было принято целесообразным проводить извлечение Ag при значениях $i_{\text{выд.}}$ не превышающих 4 mA/cm^2 .

Опыты, моделирующие производственный процесс рециклирования Ag, проводили как с Pt так и с Cu анодом. Известно [2], что предотвращение выделения цианистого водорода может быть достигнуто использованием платинового анода. В этом случае цианид-анион полностью окисляется на аноде с образованием углекислого газа и азота. Опыты с использованием Pt анода показали, что с первых секунд электролиза катод покрывается белым осадком серебра. В объеме раствора при этом никаких изменений не наблюдается, и газовыделение отсутствует, однако при плотностях тока на аноде более 2 mA/cm^2 происходит окисление роданид-аниона, сопровождающееся помутнением раствора и выделением сернистого газа. Для полного

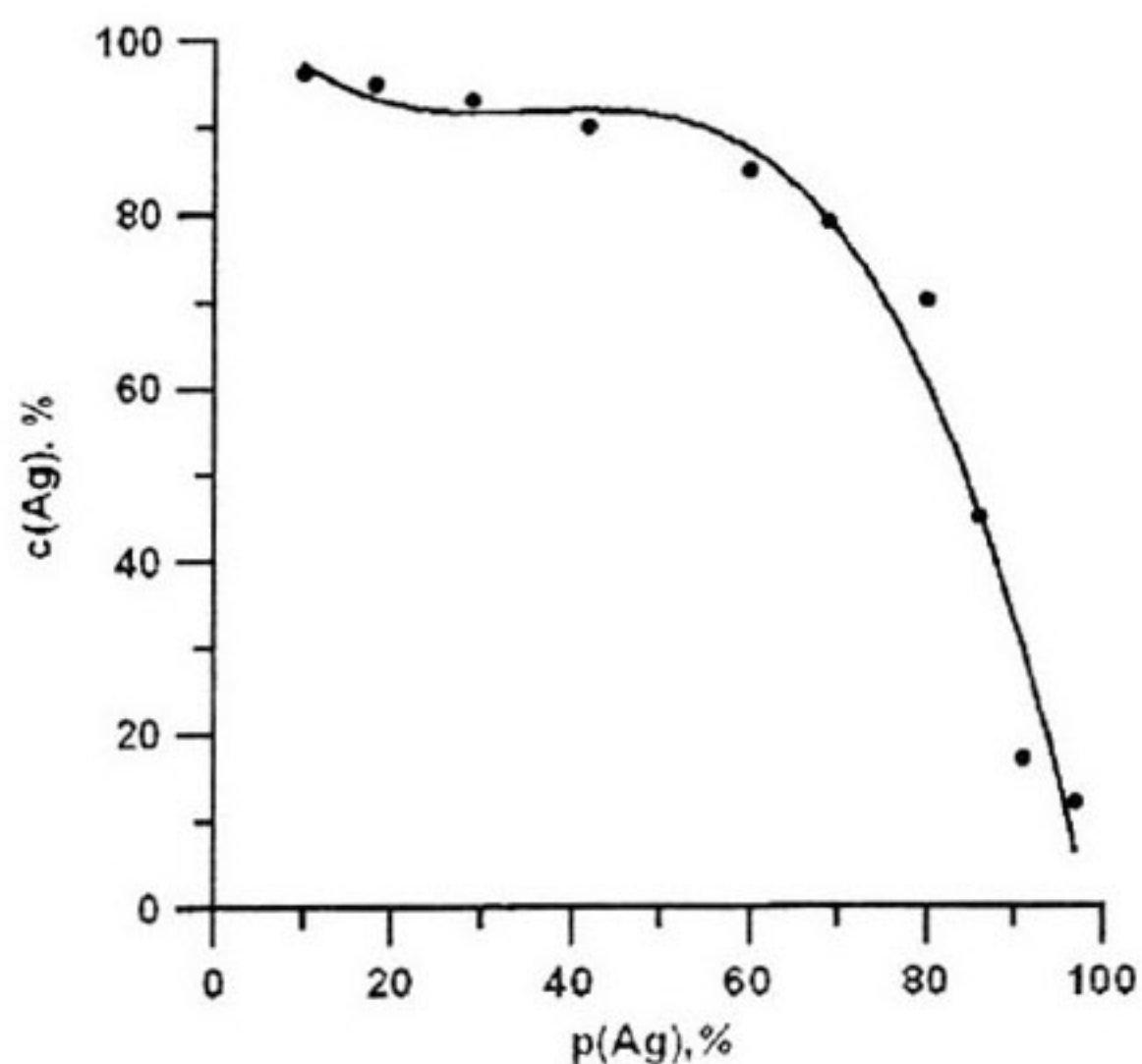


Рис. 5. Зависимость содержания серебра в катодном осадке (с) от полноты извлечения серебра из отработанного электролита (р).

предотвращения этого побочного явления электролиз на платине вели при плотности тока 0.2 мА/см². Химический анализ газовой фазы в этих условиях показал отсутствие в ней цианистого водорода.

Катодный осадок в этих опытах, как показал химический анализ, содержал Ag и Cu. При этом по мере истощаемости раствора содержание серебра в катодном осадке падало с 95 до 12 вес. % (рис. 5). После такого снижения содержания Ag в осадке электролиз был завершён. Было выделено в расчете на 1 л раствора 27 г металлического осадка, содержащего в целом 54.3% серебра. В расчете на чистый металл Ag было выделено 14.65 г из литра раствора. Это составляет 95.8% начального количества серебра в отработанном электролите. Химический анализ отработанного раствора показал содержание в нем серебра 0.65 г/л, что находится в полном соответствии с химанализом серебрясодержащих осадков.

Для разработки более дешевой и безопасной технологии утилизации Ag были проведены опыты с Cu анодом. В этом варианте имитируется процесс серебрения с использованием растворимого Ag анода: Cu анод, покрытый слоем Ag играет роль растворимого Ag анода (псевдосеребряный анод).

В этих опытах было найдено, что также как и в случае Pt анода, в ходе электролиза

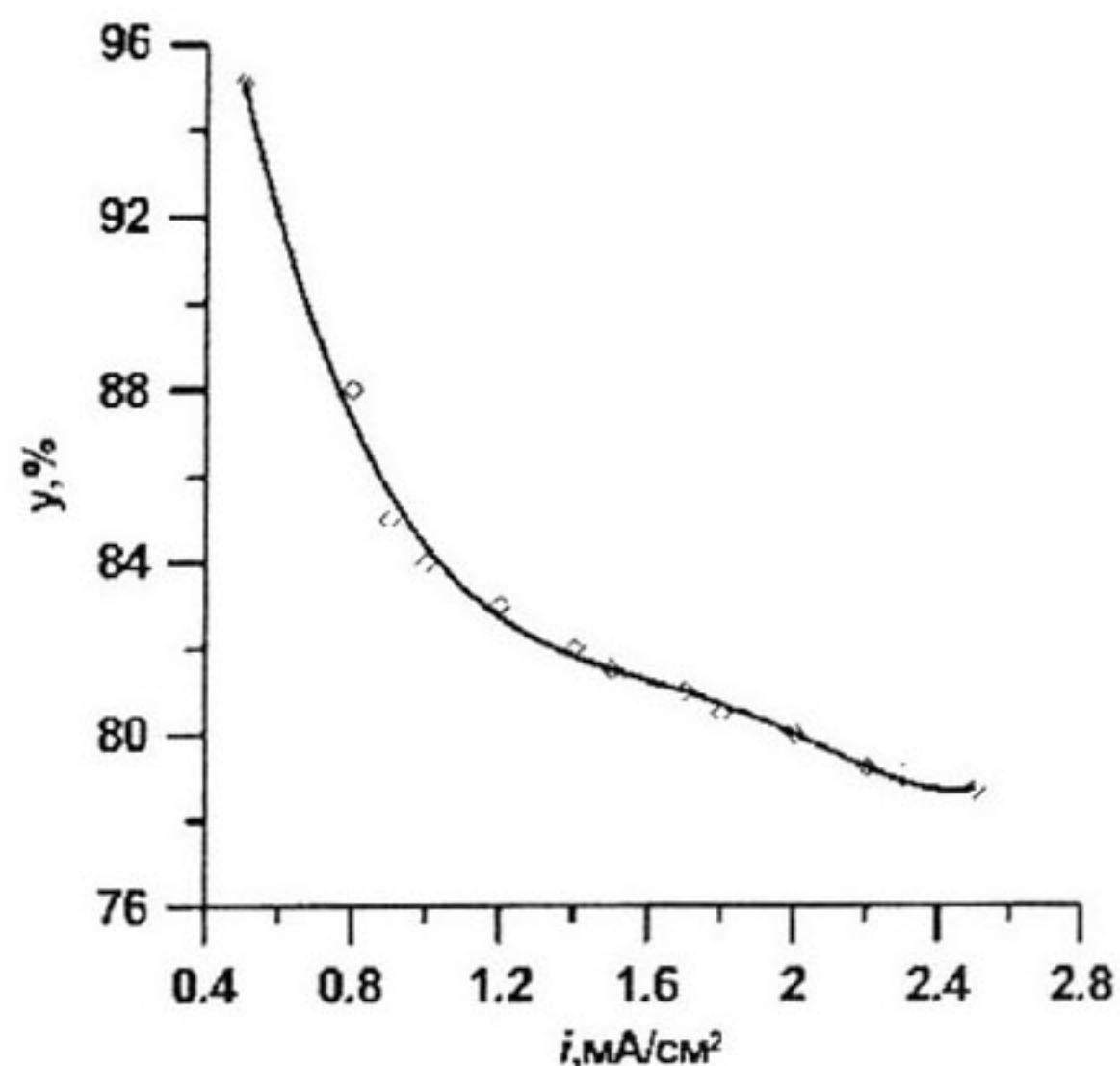


Рис. 6. Зависимость содержания серебра в катодном осадке (у) от плотности тока осаждения (i) при выделении серебра с помощью медного анода.

при обеднении раствора по серебру концентрация ионов Cu в растворе увеличивается и в результате катодный осадок обогащается Cu. Благодаря такому переходу в раствор ионов Cu он становится зеленым. Увеличение $i_{извл.}$ приводит к тому, что степень покрытия анода Ag уменьшается, а содержание Cu в катодном осадке увеличивается, что видно из рис. 6, на котором показано убывание содержания серебра в катодном осадке.

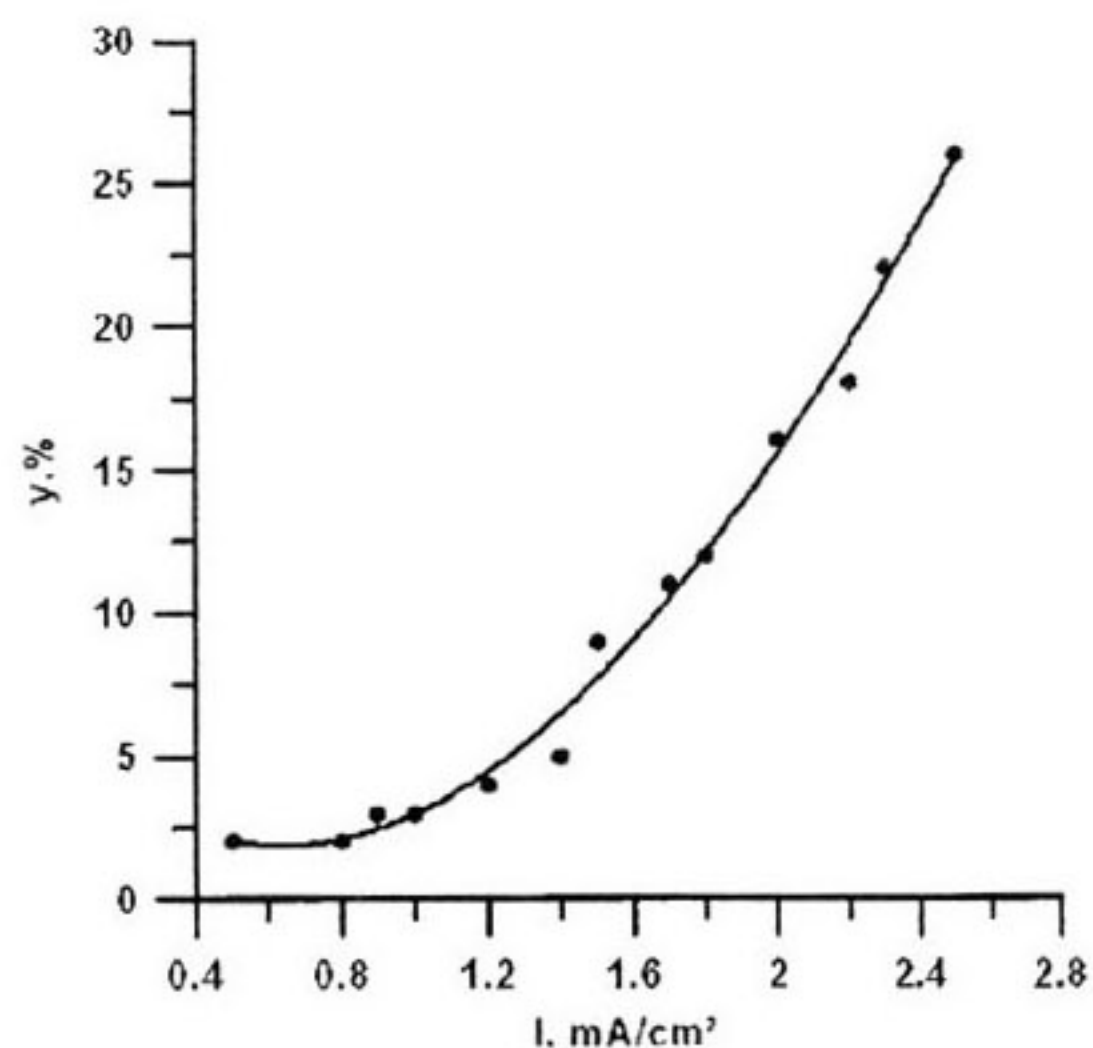


Рис. 7. Зависимость доли выделенного серебра, находящегося в шламе (у) от плотности тока электролиза (i).

Масс-баланс электролиза отработанного электролита серебрения

Анод	I, мА/см ²	Содержание Ag, %		Суммарное извлечение Ag, %	Остаточное содержание Ag в электролите, г/л
		Катодный осадок	Шлам		
Pt	0,2	54,30	0	95,8	0,65
Cu	2,5	78,07	32,3	95,0	0,77
Cu	1,5	81,51	34,5	98,1	0,3
Cu	0,5	95,15	40,1	99,1	0,2
Cu*	0,15-0,25	94,11	48,1	96,7	0,75

Примечание.* Результаты промышленной утилизации 0,6 м² отработанного электролита.

Процесс цементации на аноде приводит к тому, что часть поверхностного Cu-Ag слоя осыпается с образованием Cu-Ag шлама, в котором содержание Ag превышает 30% (таблица). Увеличение плотности тока, приводит к увеличению образования шлама и к росту доли выделенного Ag, приходящейся на шлам (рис. 7). При плотности тока 2,5 мА/см² до 25% массы выделенного из раствора Ag находится в шламе, собирающемся на дне электролизера.

В ходе электролиза Cu анод все время покрыт слоем Ag. Но, в конце концов, осадок на катоде сильно обогащается Cu и приобретает красный цвет. Анализ показал, что к этому времени на катоде оседает из 1 л раствора 14.4 г металла с содержанием Ag 81.5 вес.%. Шлам, находящийся на дне ячейки, содержит при этом 34.5 % Ag. Для доизвлечения Ag из раствора провели реакцию цементации, заключающуюся в следующем. Зачищенные Cu аноды погружались в раствор без включения тока и образующийся при этом осадок Ag снимали с анода механическим путем. Всего такой цементацией в данном опыте было получено 7.2 г металлического порошка (в расчете на 1 л раствора) с содержанием Ag 25.1%. Остаточная концентрация Ag в отработанном растворе составляла 0.3 г/л. Это соответствует выделению Ag на 98.1%.

При заводской утилизации Ag из отработанных электролитов серебрения приведённым методом сигналом для прекращения процесса является окрашивание анода в красный цвет.

В таблице приведены сравнительные данные по электрохимическому извлечению Ag с использованием Pt- и псевдосеребряного анодов.

Полученные данные показывают, что применение разработанного псевдосеребряного анода позволяет провести экологически чистое выделение Ag из отработанного электролита с высокой эффективностью без использования дорогостоящих Pt электродов. Применение разработанного метода утилизации Ag к обработке накопленных заводских отработанных электролитов серебрения в объёме 0.6 м³ позволило выделить 96.74 % Ag в виде металлического осадка, содержащего 83 % драгметалла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ведыняпин А.А., Батунова М.Д. // ЖПХ. 1999. № 1. С. 112-116.
2. Яковлев С.В., Краснобродько И.Г., Рогов П.М. // Технология электрохимической очистки воды. Л.: Стройиздат. 1987. С. 238.
3. Андропов Л.И. // Теоретическая электрохимия. М.: «Высшая школа». 1969. С. 171.
4. Справочник по электрохимии. Л.: Химия. 1981. С. 285.