

There are given the results of study of the process of silver extraction out of silvering electrolyte by means of metal-exchange. There is shown the dependence of silver extraction out of liquors of different concentration on the type and quantity of cementator and process duration. There is determined, that the perspective cementator is TsAM, allowing to extract silver out of liquors fully.

В. Н. ЯГЛОВ, Г. А. БУРАК, Е. А. ЕВСЕЕВА, А. А. МЕЖЕНЦЕВ, И. Б. ПРОВОРОВА,
Белорусский национальный технический университет

УДК 669.21/23

ИЗВЛЕЧЕНИЕ СЕРЕБРА ИЗ ОТРАБОТАННЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ СЕРЕБРЕНИЯ

Проблема регенерации серебра из промышленных отходов, в том числе из отработанных цианидных электролитов серебрения, является крайне актуальной. Для ее решения в настоящее время используются различные химические и физико-химические методы.

Один из способов решения проблемы – разработка методов извлечения серебра из весьма бедных по содержанию по этому компоненту электролитов с обеспечением их последующего обезвреживания. Это целесообразно не только с экономической точки зрения, но и в связи с необходимостью максимального сокращения сброса токсичных компонентов в окружающую среду.

В последние годы возрос интерес к извлечению металлов из растворов методом цементации, который основан на способности ряда металлов вытеснять серебро из растворов его солей. Преимущество метода металлообмена заключается в высокой степени извлечения чистого серебра из растворов. Метод экономически эффективен, прост и не требует установки дополнительного оборудования. Однако в каждом отдельном случае требуются исследования, позволяющие решать проблемы, вытекающие из особенностей конкретного типа растворов (разная концентрация растворов, рН среды, примеси и т. д.).

В настоящей работе рассмотрены пути решения указанных проблем на примере отработанных цианидных электролитов серебрения с низким содержанием серебра, входящего в устойчивые комплексные ионы $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ с помощью цементатора ЦАМ.

Изучали отработанные растворы электролитов серебрения (табл. 1).

Таблица 1. Составы отработанных электролитов серебрения

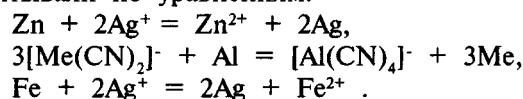
C_{Ag^+} , г/л	C_{CN^-} , г/л
0,33	24,99
1,01	27,56
0,39	26,0
0,099	15,1
52,8	-

В качестве цементаторов серебра использовали ЦАМ-сплав на основе цинка следующего химического состава, мас. %: Zn – 90, Al – 0,2–10, Cu – 4–5, Mg – ~0,03, а также алюминиевые иголки и железный порошок марки ПЖ-РЗ.

В исходные растворы (с содержанием серебра от 0,099 до 1,01 г/л) объемом 200 мл вводили цементатор ЦАМ. Растворы перемешивали на магнитной мешалке в течение 1 ч. С целью изучения степени извлечения серебра из раствора через каждые 5 мин отбирали пробу на анализ.

Из раствора с исходной концентрацией серебра 52,8 г/л готовили искусственные растворы с концентрацией серебра 2,12, 2,76, 2,97, 4,78, 5,0, 5,55 и 6,0 г/л. Затем в разбавленные растворы ($V=200$ мл) вводили цементаторы и перемешивали на магнитной мешалке в течение 5–60 мин.

Необходимое количество цементаторов рассчитывали по уравнениям:



Результаты экспериментов показывают, что при увеличении времени перемешивания при осаждении серебра из растворов серебрения остаточное содержание серебра в растворах закономерно снижается. Однако только после 1 ч цементации степень извлечения серебра составила 86%. С целью ускорения процесса было увеличено количество ЦАМ с 0,61 до 1 г. Это позволило в растворах с $C_{\text{Ag}^+} = 5 - 6$ г/л уменьшить время процесса металлообмена до 40 мин. В растворах с концентрацией 2,12 – 2,97 г/л серебра после 30 мин перемешивания извлекали практически ~ 80% серебра.

При использовании в качестве цементатора алюминиевых иголок при комнатной температуре и рН 8 серебро не извлекается. Поэтому раствор нагревали до 60°C и добавляли щелочь до рН 10.

Полученные данные показывают, что Al, несмотря на высокую восстановительную способность, не достаточно эффективен в качестве цементатора, так как требует дополнительного расхода щелочи и увеличения энергозатрат.

Аналогичная картина наблюдается при использовании в качестве цементатора железного порошка.

Таким образом, анализ приведенных данных показывает, что только ЦАМ-сплав достаточно эффективен в качестве восстановителя в процессе металлообмена.

Кинетика осаждения серебра из цианидных растворов цементатором ЦАМ изучена на растворах с концентрацией серебра 0,099 – 1,08 г/л при помощи атомно-адсорбционного спектрофотометра.

Экспериментально установлено, что степень извлечения Ag возрастает по мере увеличения количества ЦАМ и времени перемешивания. При этом в растворах с концентрацией 1,01 г/л наибольшее осаждение серебра наблюдается в первые 15 мин. В растворах с концентрацией серебра 0,36 – 0,39 г/л происходит равномерное осаждение Ag. Полное извлечение серебра достигается из раствора с концентрацией Ag 0,099 г/л при добавлении 2 и 3 г ЦАМ.

На степень извлечения серебра, очевидно, оказывает влияние концентрация CN⁻ в растворах. При этом возможно повышение содержания CN⁻ в растворах за счет восстановления [Ag(CN)₂]⁻ по реакции: [Ag(CN)₂]⁻ + e⁻ = Ag + 2CN⁻.

Поэтому для обезвреживания цианосодержащих растворов использовали пероксид водорода в количестве 5, 10 и 15 мл на 200 мл исходного электролита.

После 15 мин перемешивания определяли содержание CN⁻ в растворе (табл. 2).

Таблица 2. Содержание CN⁻ в растворе

Номер состава	V _{H₂O₂} , мл	C _{CN⁻} , г/л
1	-	26,9
2	5	17,94
3	10	14,15
4	15	13,39

Далее кинетику извлечения серебра из раствора (C_{Ag⁺} = 1,01 г/л) изучали при совместном введении в раствор 3 г ЦАМ и 15 мл H₂O₂. При этом установлено, что после 15 мин цементации C_{Ag⁺} в растворе практически не менялась.

Так как H₂O₂ является сильным окислителем, то, вероятно, при его добавлении цианиды окис-

ляются до цианатов, а комплексные цианиды серебра превращаются в нерастворимые в воде цианаты металлов.

Согласно полученным данным, процесс окисления цианидов протекает эффективно, но при этом заметно замедляется процесс выделения серебра из растворов, т.е. добавление H₂O₂ совместно с 3 г ЦАМ в раствор с C_{Ag⁺} = 1,01 г/л приводит к снижению ~ 24% массы полученного серебра.

Сопоставление приведенных данных подтверждает сделанные ранее выводы о том, что ЦАМ наиболее эффективен в качестве цементатора в процессе металлообмена в растворах с низкой концентрацией серебра. Полнота извлечения серебра при C_{Ag⁺} = 0,099 г/л составляет 81,3 % (m_{ЦАМ} = 2 г) и 95,9 % (m_{ЦАМ} = 3 г).

Изучение кинетики извлечения серебра проводили из раствора с исходным содержанием серебра 38 мг/л и цементатором ЦАМ в количестве 1 и 3 г. Анализ полученных данных свидетельствует о том, что за 40 мин обработки раствора может быть извлечено ~ 33 % серебра при введении 1 г ЦАМ и ~ 58 % при добавлении 3 г ЦАМ. Эти результаты показывают, что дальнейшее увеличение времени обработки не дает положительных результатов, так как содержание серебра в растворах увеличивается после 1 ч цементации, соответственно 32,1 и 26 г/л при введении 1 и 3 г ЦАМ. Это связано, по-видимому, с тем, что параллельно с цементацией начинается обратный процесс (растворение серебра).

Выводы

1. Изучена возможность извлечения серебра из отработанных растворов – электролитов серебрения на основе K[Ag(CN)₂] методом цементации, который заключается в восстановлении Ag⁺ более активными металлами.

2. Установлено, что наиболее эффективным цементатором является ЦАМ-сплав на основе цинка, алюминия и меди при времени контактирования, не превышающем 60 мин.

3. Показано, что метод металлообмена наиболее эффективен при низких концентрациях серебра в растворах. Степень извлечения серебра составила 81,3 – 95,9% при C_{Ag⁺} = 0,099 г/л.

4. Установлено, что для обезвреживания цианидных растворов можно использовать пероксид водорода.