

The article is dedicated to study of the process of silver extraction out of fixing liquors by means of metal-exchange. There is shown that silver concentration in liquor is descended depending on the confusion time and mass of concentrator.

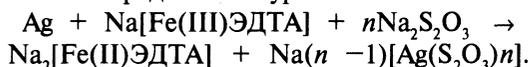
Л. М. СЛЕПНЕВА, Л. Г. ПЕТРУШЕНКО, И. А. ШНЫП,
Н. А. КРЕЧКО, В. О. ШУНКЕВИЧ, А. А. МЕЖЕНЦЕВ,
Белорусский национальный технический университет

УДК 669.21/23

ВОССТАНОВЛЕНИЕ СЕРЕБРА ИЗ ФИКСАЖНЫХ И ОТБЕЛИВАЮЩЕ-ФИКСАЖНЫХ РАСТВОРОВ

Задача регенерации серебра из промышленных отходов, в том числе отходов фотопроизводства, является крайне актуальной. Один из методов выделения серебра из концентрированных растворов — метод цементации или металлообмена, основанный на способности некоторых металлов вытеснять серебро из растворов его солей. Преимущество метода металлообмена заключается в высокой степени извлечения чистого металла из раствора, а также в его экономической эффективности.

Процесс отбеливания-фиксирования можно схематично представить уравнением:



В результате проведения процесса в ОФР накапливаются серебряно-тиосульфатные комплексы и комплексная соль $\text{Na}_2[\text{Fe(II)ЭДТА}]$.

Типичный отработанный фиксажный раствор имеет pH 4–5 и следующий химический состав, г/л: Ag^+ — 1–8; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ — 200–250; $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ — 20–50.

Термодинамическая возможность процесса контактного вытеснения металла определяется знаком изменения свободной энергии Гиббса. Реакция цементации будет свободно протекать, если она сопровождается убылью свободной энергии Гиббса.

Так, для электрохимической реакции

$$\Delta G = -nF(\varphi_k - \varphi_a),$$

где F — константа Фарадея; φ_k , φ_a — равновесные потенциалы; n — число электронов, принимающих участие в реакции.

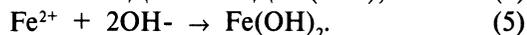
Иными словами, контактное вытеснение термодинамически возможно, если равновесный потенциал реакции окисления металла меньше равновесного потенциала реакции восстановления ионов другого металла до металлического состояния.

Принцип удаления серебра из отработанного фиксажного раствора методом замещения более активным металлом схематично можно представить уравнением:



Растворенное серебро, присутствующее в виде серебряно-тиосульфатного комплекса, вступает в реакцию обмена с более активным металлом. В результате на более активный металл осаждается восстановленное металлическое серебро, а ионы активного металла переходят в раствор.

При осаждении серебра из отбеливающе- фиксажных растворов, кроме основного процесса (1), в растворе происходят следующие реакции (на примере металлообмена с металлическим железом):



Таким образом, возможно растворение ранее осажденного серебра (3) и накопление в отбеливающе- фиксажном растворе ионов $\text{ЭДТА}(\text{Fe}^{2+})$ (4).

В данной работе были изучены процессы восстановления серебра из отработанных фиксажных и отбеливающе- фиксажных растворов. В качестве цементаторов использовали ЦАМ-сплав на основе цинка следующего химического состава, %: цинк — 90, алюминий — 0,2–10, медь — 4–5, магний — около 0,03, а также порошок алюминия.

Результаты изучения условий восстановления серебра из фиксажных растворов цементатором ЦАМ показали снижение концентрации серебра в фиксажном растворе при увеличении времени перемешивания, причем наибольшая скорость восстановления наблюдалась в начальный период времени. Так, на протяжении первых 15 мин из раствора с концентрацией 0,43 г/л извлекалось до 50% всего серебра (15 г/л ЦАМ). Уменьшение концентрации цементатора сказывалось на эффективности процесса, но даже при снижении его содержания до 2,5 г/л степень извлечения серебра оставалась довольно высокой, примерно на уровне 35% в течение первых 15 мин.

Если брать фиксированный промежуток времени, то наблюдается четкая зависимость умень-

шения концентрации серебра от навески цементатора. Чем меньше навеска ЦАМ, тем медленнее идет процесс восстановления серебра. При начальной концентрации серебра 0,43 г/л и количестве цементатора 5 г/л восстанавливается примерно 50% серебра за 30 мин. При количестве цементатора 20 г/л за это же время извлекается почти все серебро. Остаточная концентрация серебра – 0,022 г/л. Еще меньшая концентрация (0,012 г/л) серебра остается после перемешивания на протяжении 1 ч при количестве цементатора 20 г/л.

Алюминий менее эффективен, чем ЦАМ в реакции металлообмена. Так, при использовании 0,5 г ЦАМ на 200 мл фиксажного раствора степень извлечения серебра за 1 ч достигает 86 %, в то время как при использовании такого же количества порошка алюминия в качестве цементатора степень извлечения серебра после 1 ч перемешивания составляет всего 5%.

На эффективность металлообмена с использованием алюминия сильное влияние оказывает кислотность среды. Скорость металлообмена изменяется в присутствии щелочи, причем для заметного изменения эффективности процесса необходим достаточно большой избыток щелочи. Добавление щелочи в 2–5-кратном избытке по отношению к массе порошка алюминия не приводит к заметному изменению хода процесса. Однако добавление твердой щелочи уже в 10-кратном избытке заметно снижает остаточную концентрацию ионов серебра в растворе. Так,

добавление 2 г твердой щелочи к раствору, содержащему 0,2 г алюминия в 200 г раствора после 2 ч перемешивания, снизило остаточную концентрацию серебра в 2 раза за 30 мин. Наличие более чем 10-кратного избытка щелочи по отношению к массе порошка алюминия полностью восстанавливает все присутствующее в растворе серебро через 1 сут. Наилучший эффект на процесс металлообмена оказывает одновременное действие достаточно большого количества порошка алюминия и твердой щелочи. Так, фиксажный раствор с концентрацией серебра 76 мг/л при одновременном добавлении 0,7 г алюминия и 12 г NaOH на 200 мл раствора за 1 сут перемешивания полностью освобождается от серебра.

В процессе металлообмена через некоторое время после начала реакции часто наблюдается описанный в литературе обратный процесс растворения уже восстановленного серебра (реакции (2)–(5)). В нашем случае с использованием цементатора алюминия этот процесс происходил при использовании небольших количеств алюминия (до 1 г на 200 г раствора), причем присутствие небольших количеств щелочи (2 г) не влияло на процесс растворения уже осажженного серебра. В этих условиях через 30 мин после начала реакции в растворе присутствовало 30% первоначально имеющегося серебра, а через 3 ч после начала реакции анализ показал наличие 50% серебра, что, несомненно, указывает на присутствие процесса обратного растворения серебра.