

НОВЫЙ ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ МЕДНО-СЕРЕБРЯНЫХ СПЛАВОВ В СУЛЬФАТНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

*Украинский государственный химико-технологический университет,
пр. Гагарина, 8, г. Днепрпетровск, 49005, Украина*

При переработке отходов радиоэлектронной и электротехнической промышленности возникает задача экономически и экологически приемлемого разделения компонентов медно-серебряных сплавов с высоким содержанием серебра (до 30% и более).

Хорошо известны электрохимические технологии рафинирования сплавов медь-серебро с малым содержанием серебра (до 0,5%, сульфатные электролиты [1]) и с большим содержанием серебра (80–90% и более, слабокислые нитратные электролиты). Первый вариант экологически чистый и был бы вполне приемлем, но в стандартных условиях практически нереализуем на сплавах с повышенной концентрацией серебра из-за быстрой и полной пассивации анодов. Представляющий же практический интерес для решения задачи второй вариант технологии имеет существенные недостатки – электролиз нитратных электролитов связан с образованием токсичных оксидов азота и необходимостью частой смены растворов.

Сплавы с промежуточным содержанием серебра подвергаются многостадийному пирометаллургическому и химическому переделу, причем из-за получения богатых по серебру лигатур почти неизбежна стадия электролиза в нитратном электролите со всеми указанными недостатками. Поэтому нами была предпринята попытка найти возможности для организации процесса рафинирования сплавов медь-серебро, богатых серебром (до 30% ат.) в сульфатном электролите.

Процесс проводили на модельных сплавах Ag-Cu, приготовленных из чистых металлов (содержание серебра 0–30%), в проточной двухкамерной ячейке, где электродные пространства разделены диафрагмой (пористая полипропиленовая ткань). Аноды и катоды площадью 60 см². В нижней части ячейки имелся карман для сбора анодного шлама, удаляемого в конце опыта через специальное сливное устройство. Катоды располагались с обеих сторон анода. Межэлектродное расстояние составляло 38 мм. В опытах по стационарному электролизу контролировали силу тока, потенциалы анода и катодов, напряжение, температуру электролита, количество прошедшего электричества, наличие ионов серебра и количество шлама в обоих пространствах. Опыты проводили при анодной плотности тока 150 А/м² и температуре 40 ± 2°С, концентрациях кислоты 50, 150, 250 г/дм³.

Стандартный процесс

При анодном растворении чистой меди на катоде осаждаются плотные равномерные осадки меди. При растворении же сплавов медь-серебро на катодах формируются дендриты с сильно развитой поверхностью. Образование дендритов коррелирует с содержанием Ag в аноде и разбавлением электролита по серной кислоте. Дендриты могут прорасти через диафрагму, вызывая короткие замыкания.

В процессе электролиза на аноде растворяется медь, а серебро выпадает в шлам. Наличие шлама наблюдается на поверхности анода, на диафрагме со стороны катодного пространства и в виде коллоидных взвесей в обоих электродных пространствах. Коллоидные частицы серебра, осаждающиеся на поверхности катода, являются причиной начала роста дендритов. На катоде содержание серебра колеблется в пределах 0,1–0,5%, в катодных дендритах 4–6%. Содержание серебра в шламе анодного пространства достигает и в ряде случаев превышает 90%.

Распределение медно-серебряного шлама между катодным и анодным пространствами, включая выделившийся на аноде, показано в таблице.

Основные параметры электролиза (стандартные условия – строки 1-6). H_2SO_4 – 150 г/л. $t = 40^\circ C$, $i = 150 \text{ mA/cm}^2$, время электролиза 24 ч

№	% Ag	E^A , В	% шлама в анодном пространстве	% шлама в катодном пространстве	% Ag в анодном шламе	% Ag в катодном шламе	ионы Ag^+ в анодном пространстве	ионы Ag^+ в катодн. простр
1	5,69	0,504	75,0	25,0	Среднее	–80,5	–	–
2	10,68	0,640	31,7	68,3	Среднее	–60,6	+	–
3	15,66	0,616	23,3	76,7	Среднее	–75,4	+	–
4	19,82	0,620	30,8	64,2	59,1	56,2	–	–
5	25,67	0,697	29,2	70,8	85,7	53,7	+	–
6	30,74	0,701	49,3	50,7	59,3	64,0	+	–
7	10,68	0,635	98,3	1,7	95,3	90,7	–	–
8	19,82	0,856	92,5	7,5	99,5	99,8	–	–

Как видно, значительная доля шлама оказывается в катодном пространстве. И анодный, и катодный шламы содержат много меди, (15–40%), поэтому он нуждается в дальнейшей переработке. Металлографический анализ показал, что в шламе наряду с мелкими кристаллами, характерными для структуры самого сплава, присутствуют крупные трехмерные и лепестковые (плоские) дендриты с размерами, на порядок большими. Это явление однозначно указывает на протекание реакции вторичной кристаллизации серебра в растворе, что возможно, если там есть ионы серебра. Можно предположить, что при анодной поляризации в указанных условиях на аноде протекают не только реакции окисления меди $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e$, $Cu \rightarrow Cu^+ + e$, но и реакция окисления серебра $Ag \rightarrow Ag^+ + e$. Продукты этой реакции – ионы Ag^+ – мигрируют в катодное пространство, где и восстанавливаются до металла. Наличие ионов серебра в электролите в обоих пространствах нами подтверждено аналитически. Подтверждают это и результаты измерения анодных потенциалов – в начале электролиза в растворах с разной концентрацией кислоты они практически совпадают, а в конце электролиза (через 24 часа), начиная со сплава 10,68% серебра, сдвинуты в положительную сторону на 250–450 мВ по сравнению с начальными. Действительно, приведенные в таблице значения анодных потенциалов достигают величины потенциала равновесия реакции $Ag - e = Ag^+$ ($E = +0,654 \text{ В}$, насыщенный раствор Ag_2SO_4 , [2]), поэтому серебро с анода частично переходит в раствор. Это заключение подтверждается также результатами потенциодинамических измерений. На сплавах медь-серебро при развертке потенциала в анодную область наблюдаются два пика. Первый соответствует области активного растворения и последующей солевой пассивации участков меди на поверхности анода, второй – растворению и пассивации серебра (рис. 1). Потенциалы, возникающие при длительной стационарной работе анодов, соответствуют области активного растворения серебра (0,75–0,8 В).

В связи с обнаруженным фактом перехода части серебра в раствор и его восстановления до металла возникает вопрос о том, что является восстановителем. Из всех компонентов системы вероятным восстановителем представляются ионы одновалентной меди. Термодинамически они могут образовываться при анодной поляризации. Кроме того, у поверхности меди существует равновесие $2Cu^+ \leftrightarrow Cu + Cu^{2+}$ с константой $1,5 \cdot 10^{-6}$ (реакция диспропорционирования), которое может при расходовании ионов Cu^+ смещаться в сторону их образования. Действительно, опытами было установлено, что введение Cu^+ в пробу рабочего электролита, содержащего ионы серебра, приводит к их химическому восстановлению, то есть протекает реакция $Cu^+ + Ag^+ \rightarrow Cu^{2+} + Ag$. Однако, по-видимому, образующееся при анодном растворении богатых серебром сплавов количество одновалентной меди недостаточно для полного восстановления образовавшихся ионов серебра, поэтому последние накапливаются в анолите и проникают через диафрагму в католит, где и восстанавливаются.

В стандартных условиях через некоторое время с начала электролиза начинает пассивироваться анод – его потенциал увеличивается от первоначального значения 0,3–0,4 В (нвэ), достигая потенциала выделения кислорода 1,23 В и доходит иногда до 2–3 В. За период пассивации (0,5 часа и более) на аноде наблюдалось выделение кислорода, срыв шламовой пленки и возврат потенциала анода к исходному значению. Как показывают потенциодинамические исследования, глубокая

пассивация анодов обусловлена образованием на его поверхности солевых пленок сульфатов меди и серебра, по-видимому включающих в себя потерявшие контакт с анодом его фрагменты и восстановленное в растворе металлическое серебро, вероятно, в коллоидной форме. Эти особенности делают шламовую пленку плохо растворимой и устойчивой.

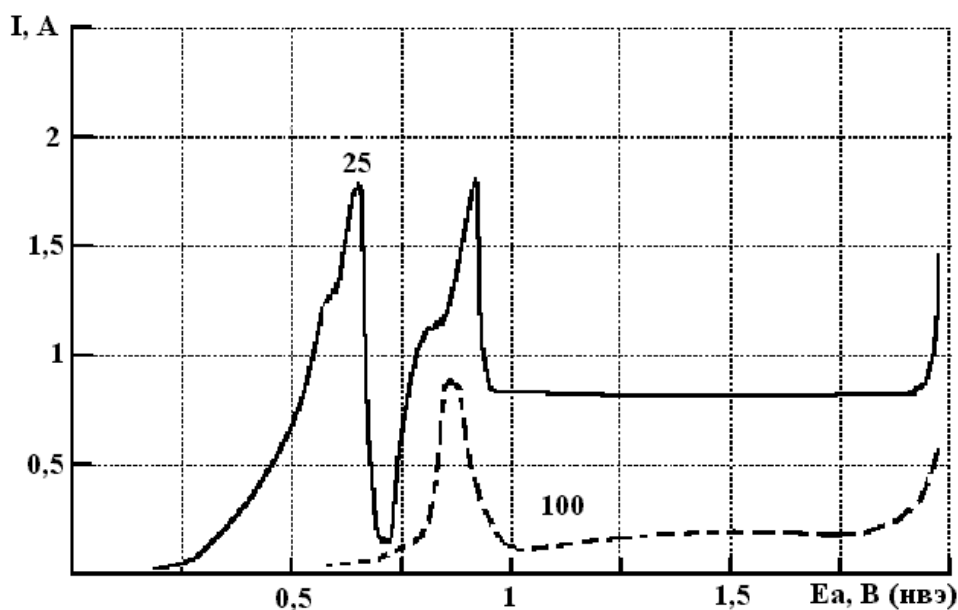


Рис. 1. Анодные потенциодинамические кривые в растворе 250 г/дм³ серной кислоты, 40 г/дм³ меди. Площадь электродов 7,1 см². Скорость развертки потенциала 4 мВ/с. Числа на кривых – концентрация серебра в сплаве, % ат.

Новый процесс

Очевидно, что задача создания более совершенной электролитической технологии рафинирования сплавов Cu–Ag в сернокислотном электролите заключается в том, чтобы предотвратить образование шламовой пленки (пассивацию анода), по возможности полностью восстановить ионы серебра в анодном пространстве, не допуская их попадания в катодное пространство. Из вышеизложенного понятно, что это было бы возможно путем более эффективного использования химического процесса $\text{Cu}^+ + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Cu}^{+2} + \text{Ag}$.

Известно, однако, что простые соединения Cu^+ в водных растворах неустойчивы. Тем не менее, как и другие переходные металлы, одновалентная медь может образовывать стойкие комплексы [5] с олефиновыми соединениями, содержащими двойные связи в молекулах и обладающими высокой реакционной способностью в реакциях присоединения. Действительно, в [4–6] было показано, что добавки к сернокислому электролиту меднения некоторых ненасыщенных соединений заметно повышали концентрацию ионов Cu^+ в растворе. При этом наблюдалось повышенное образование этих ионов вблизи неполяризованных пластинок меди, погруженных в электролит. Авторы использовали аллиловый спирт, акрилонитрил, акриловый альдегид, акриловую кислоту. Аналогичный эффект могут давать и другие похожие соединения, например, винилуксусная кислота, кротоновый альдегид, дибензоилэтилен, кротоновая (2-бутеновая) кислота, малеиновый ангидрид, диметилфумарат и др. За счет взаимодействия ионов Cu^+ с винильной группой молекул образуются стойкие олефиновые π -комплексы ионов Cu^+ , представляющие собой металлоорганические соединения, содержащие π -лиганды олефины или их производные.

На основании изложенного нами был разработан [7] новый эффективный процесс рафинирования богатых серебром сплавов Cu–Ag. Процесс осуществляется в проточном (из катодного в анодное пространство) стандартном сульфатном электролите с добавкой олефинового соединения, при наличии диафрагмы. Для ускорения генерации ионов одновалентной меди в анодном пространстве дополнительно размещались неполяризуемые медные пластинки или скрап.

Последние две строки в таблице показывает, насколько резко отличаются наиболее важные параметры процесса в условиях, когда в электролит вводится компонент, стабилизирующий ионы одновалентной меди. Металлическое серебро практически полностью восстанавливается из раствора

в анодном пространстве. Высокая чистота серебра косвенно указывает на то, что в серебряном шламе даже если и появляется металлическая медь (осыпание с анода), она растворяется по реакции диспропорционирования, а образующиеся ионы Cu^+ тут же восстанавливают серебро (образование дендритов в шламе). Наличие протока электролита и быстрое восстановление ионов серебра в анолите препятствуют их проникновению в катодное пространство, поэтому катодная медь также имеет высокую чистоту (марки М0 и М1). Рис. 2 подтверждает регулируемую роль олефиновых соединений в стабилизации ионов одновалентной меди в электролите: увеличение концентрации стабилизатора эквивалентно увеличению концентрации ионов одновалентной меди и, следовательно, скорости восстановления серебра, что в конечном итоге и проявляется в увеличении доли серебряного шлама, образующегося в анодном пространстве.

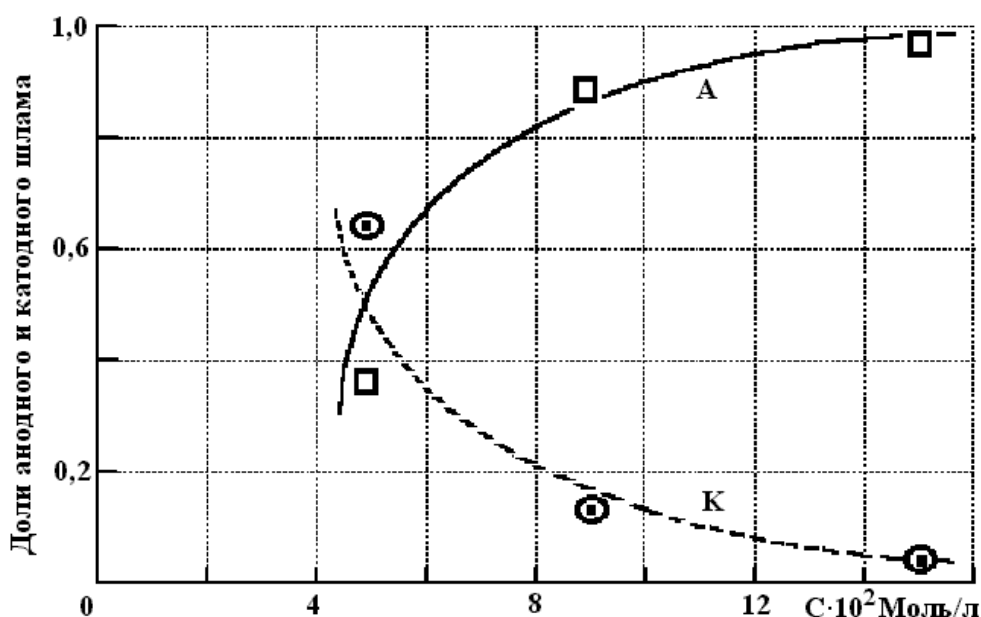


Рис. 2. Распределение шлама между анодным (А) и катодным (К) пространствами, в долях от общего количества, в зависимости от концентрации стабилизатора ионов одновалентной меди. Концентрация серной кислоты 100 г/дм^3 , меди — 40 г/дм^3 , $t = 40^\circ \text{C}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баймаков Ю.В., Журин А.И. Электролиз в гидрометаллургии. М., 1963.
2. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. Л., 1981.
3. Полинг Л. Общая химия. Пер. с англ. М., 1974.
4. Гамали И.В., Самсонов А.И. // Электрохимия. 1988. Т. XX. № 11. С. 1488–1492.
5. Варгалюк В.Ф., Лошкарев Ю.М., Полонский В.А. 1985. Электрохимия. Т. XI. № 5. С. 603–607;
6. Варгалюк В.Ф., Лошкарев Ю.М., Полонский В.А., Хорошавкина Н.В. Электрохимия. 1986. Т. XII. № 9. С. 1229–1231.
7. Гамали И.В., Чернюк О.В., Стороженко В.Н., Самсонов А.И. и др. Патент Украины. Мкл⁶ С22В 15/14, С22В 61/60, № 99127098, приоритет от 27.12.1999.

Поступила 14.03.2000

Summary

Mechanism of the anodic dissolution of copper-silver alloys with a silver content up to 30% in a sulphuric electrolyte has been studied. It has been shown that in the process of alloy dissolving silver ions transfer into electrolyte, and the ions of univalent copper are formed, resulting in the process of the secondary crystallization of silver in a slime. While adding some olefin compounds in a small quantity to a sulfate electrolyte the stable complexes of univalent copper are formed, and as a result its concentration increases, and in anolyte silver ions are completely reduced. The final effect consists in the fact that sliming of high-pure silver is observed practically in anode space only, and on cathode silver-free copper deposits.