

## ЦЕМЕНТАЦІЯ СРІБЛА МАГНІЄМ У ТІОЦІАНАТНИХ РОЗЧИНАХ

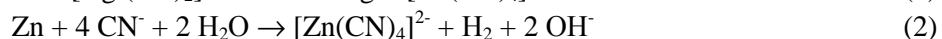
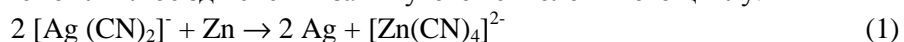
© Кунтий О.І., Зозуля Г.І., Мудрий О., 2007

Досліджено контактне осадження срібла у тіоціанатних розчинах з використанням магнію як цементатора. Вивчено електрохімічні закономірності процесу та встановлено вплив концентрації осаджуваного металу і температури на струми цементації. Так, у модельних розчинах вилуговування срібла з рудної і вторинної сировини (0,0025–0,01 М  $[\text{Ag}(\text{NCS})_4]^{3-}$ ) в діапазоні температур 20–40 °С вони приймають значення 0,05–0,1 мА·мм<sup>2</sup>. Це відповідає формуванню на мікрокатадах високодисперсного металевого осаду, що підтверджено результатами дослідження морфології відновленого металу.

The contact deposition of silver in thiocyanite solutions with usage of magnesium as cementator is investigated. It is studied of electrochemical process regularity and influencing of metal salt concentration and temperature onto cementation currents. Thus, in model solutions of silver leaching from ore and secondary raw (0,0025...0,01M  $[\text{Ag}(\text{NCS})_4]^{3-}$ ) at temperature range 20...40 °C cementation currents acquire values from 0,05 to 0,1 mA·mm<sup>2</sup>. That corresponds forming of high-dispersive metal sediment on microcathodes that is confirmed by morphology investigation results of reduced metal.

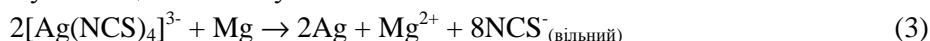
В останні десятиліття інтенсивно досліджують найефективніші системи вилуговування, що є альтернативою до ціанідних, зокрема тіоціанатних, тіокарбамідних, тіосульфатних. Водночас проводяться пошуки металів-цементаторів, які б забезпечували високий ступінь вилучення кольорових і дорогоцінних металів з розчинів вилуговування рудної і вторинної сировини.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** У гідрометалургії срібла контактне осадження з водних розчинів вилуговування рудної та вторинної сировини є поширеним методом вилучення цього металу [1–2]. Для золота і срібла найефективнішими вилуговуючими системами є ціанідні, однак в останні десятиліття інтенсивно проводяться дослідження альтернативних, менш токсичних систем [3]. Серед них найбільше вивчені тіосульфатні, тіоціанатні, тіокарбамідні [3–5]. Здійснюють також пошуки цементаторів, які дають змогу забезпечити оборотність технологічних розчинів у циклі вилуговування → цементація → вилуговування →... . Цинк, як метал-цементатор є найуживаніший у гідрометалургії золота і срібла, але він утворює міцні комплекси з лігандами-вилуговувачами і незворотно зв'язує їх, як показано на прикладі цементації у ціанідних системах (реакції 1, 2). Це практично унеможливило здійснення замкнутого технологічного циклу.



Використання алюмінію як металу-цементатора [6, 7] дає змогу усунути вказані недоліки. Однак він є ефективним за  $\text{pH} \geq 12$ , оскільки лише за таких умов на поверхні не утворюється пасивна оксидна плівка. Для більшості вилуговуючих розчинів срібла така кислотність є непринятною, тому практичне застосування алюмінію є обмеженим. Найдоцільнішим у цементації з технологічного й екологічного погляду є магній [8, 9]. Він має найнижчий стандартний електродний потенціал ( $E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 = -2,34\text{V}$ ) серед металів, які на практиці можна використовувати для контактного осадження. Це, насамперед, зумовлює велику рушійну силу процесу цементації. Окрім цього іони  $\text{Mg}^{2+}$  не утворюють комплексів з більшістю лігандів-вилуговувачів, що дає змогу забезпечити оборотність технологічних розчинів вилуговування та відповідно екологічність процесу.

У цій роботі досліджено процес контактного осадження срібла (реакція 3) у тіоціанатних модельних розчинах вилугування цього металу.



Робота є продовженням системних науково-практичних розробок кафедри хімії і технології неорганічних речовин Національного університету “Львівська політехніка” [8, 9].

**Постановка проблеми.** Висока вартість срібла вимагає повного його вилучення з розчинів вилугування рудної та вторинної сировини, відпрацьованих електролітів і технологічних вод у вигляді кондиційного продукту. Одним з технологічно ефективних та екологічно безпечних шляхів отримання цього металу є цементация на магнію.

**Мета роботи.** Метою роботи є вивчення електрохімічних закономірностей цементации срібла і встановлення морфологічних особливостей відновленого металу.

**Експериментальна частина.** У дослідженнях використовували циліндричні зразки магнію і срібла діаметром 5 мм, бокова поверхня яких ізольована тефлоновою стрічкою. Перед експериментами торцеву поверхню усіх зразків шліфували дрібнозернистим наждаковим папером і промивали етанолом. Анодну поведінку магнію і катодну срібла вивчали на потенціостаті IPC-PRO у стандартній термостатованій комірці в інтервалі температур 20–40 °С за постійного перемішування електромеханічною мішалкою. Для цього використовували відповідно розчини 0,1–1,0М  $\text{MgCl}_2$ , 0,1–1,0М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0,1–0,4М  $\text{KCNS}$  та 0,0025–0,01М  $\text{AgNO}_3 + 0,4 \text{ KCNS}$ . Поляризаційні криві знімали за швидкості розгортки 10 mV/s в межах потенціалів від рівноважного до 1,5 V, хронометричні для катодних кривих  $E = +0,1 - 1,4 \text{ В}$  та анодних кривих  $E = -1,5 - +0,1 \text{ В}$ . Як електрод порівняння використовували хлоридсрібний, а допоміжний – платиновий електрод. Морфологію срібла, осадженого на магнієвому диску, вивчали за допомогою оптичного мікроскопа з цифровою камерою.

**Результати досліджень та їх обговорення.** Як показали результати експериментальних досліджень головними чинниками впливу на струми цементации срібла на магнію, окрім площі останнього, є температура і концентрація тіоціанатного комплексу срібла. Так, з підвищенням температури на 10° значення струмів цементации, що тотожно до приросту швидкості процесу, зростають на 10–20 % (рис. 1, а). Це свідчить про проходження контактного осадження у дифузійній області. Струми цементации практично пропорційні концентрації  $[\text{Ag}(\text{NCS})_4]^{3-}$  в модельних розчинах (рис. 1, б). Зокрема, за 20° С і концентрації комплексу 0,0025, 0,005 і 0,01 М значення струмів цементации відповідно дорівнюють 0,07, 0,13 і 0,23  $\text{mA}\cdot\text{mm}^{-2}$ . Можна вважати, що за концентрацією срібла у розчині процес описується закономірностями реакцій першого порядку.

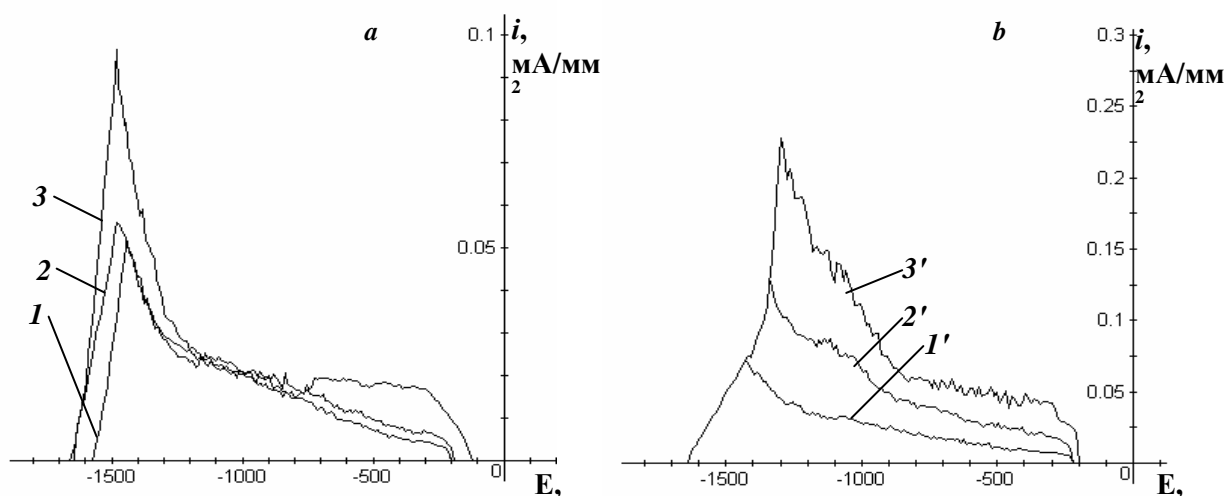


Рис. 1. Поляризаційні діаграми цементации срібла магнієм (1-3; 1'-3') у розчинах  $\text{AgNO}_3 + \text{KCNS}$  залежно від температури (а) і концентрації (б): а – 0,4М  $\text{KCNS}$  за 20 (1), 30 (2), 40 (3) °С; б –  $t=20$  °С у 0,0025 (1'), 0,005 (2'), 0,01 М (3');  $\text{AgNO}_3$

Високі значення струмів цементації у досліджуваному інтервалі концентрацій срібла в розчині свідчать про можливість формування на магнієвій поверхні лише дисперсного металу. Доказом цього є морфологія срібного осаду (рис. 2). Необхідно відзначити, що останній не має достатньої адгезії з цементатором, сприяючи цим періодичному оновленню магнієвої поверхні. Як наслідок 50–60 % металу-цементатора протягом усього процесу контактного осадження є вільним від осаду.

Як відомо [10] швидкість відновлення металу під час його контактної осадження практично пропорційна площі цементатора. Тому у гідрометалургії цей чинник часто є визначальним для забезпечення високих показників технологічного процесу. Попередніми дослідженнями встановлено, що швидкість цементації срібла магнієм у тіоціанатних розчинах є високою і практично не змінюється у часі до повного вилучення металу. Окрім цього, відповідно до даних аналізу чистота одержаного срібного порошку  $\geq 99,99\%$ . Отже, використання магнію для вилучення срібла з тіоціанатних розчинів вилуговування рудної і вторинної сировини дає змогу за великої швидкості процесу отримувати високої чистоти кондиційний срібний порошок.

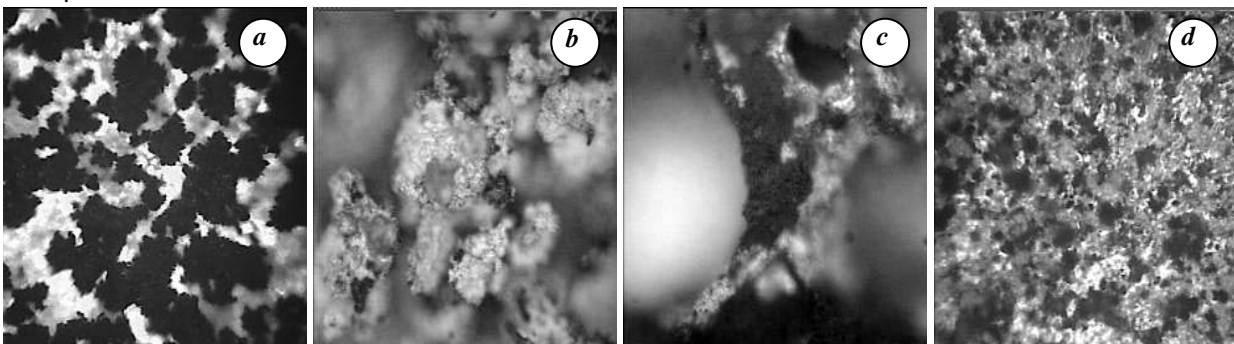


Рис. 2. Поверхня срібла осадженого на магнію за 20 °С у розчинах  $[Ag(NCS)_4]^{3-}$  за концентрації срібла (моль·дм<sup>-3</sup>): а – 0,01; б – 0,015; с – 0,005; д – 0,0025. Збільшення а, д – 50; б, с – 200

**Висновки.** 1. Магній як метал-цементатор дає змогу за високих струмів цементації контактно осаджувати срібло з тіоціанатних розчинів вилуговування рудної та вторинної сировини.

2. Швидкість процесу цементації пропорційна концентрації тіоціанатного комплексу срібла.

3. Температура незначно впливає на контактне осадження срібла магнієм, що свідчить про перебіг процесу переважно у дифузійній області.

4. У широкому діапазоні концентрацій іонів  $[Ag(NCS)_4]^{3-}$  в розчині відбувається контактне осадження дисперсного срібла.

1. Меретуков М.А., Орлов А.М. *Металлургия благородных металлов* – М.: *Металлургия*, 1990. – 416 с. 2. Минеев Г.Г., Панченко А.Ф. *Растворители золота и серебра в гидрометаллургии*. – М.: *Металлургия*, 1994. 3. Цианидное извлечение благородных металлов из промышленных отходов и рудных концентратов / А.А. Пивоваров, С.В. Сытник, Н.М. Пололий, А.И. Буря. – Днепропетровск: *Наука и образование*, 1999. – 156 с. Thiocyanate solutions in gold technology. Kholmogorov A.G., Kononova O.N., Pashkov G.L., Kononov Y.S. // *Hydrometallurgy*. – 2002. – V.64, N1. – P. 43–48. 5. Reaction kinetics for gold dissolution in acid thiocyanate solution using formamidine disulfide as oxidant. Li J., Miller J.D. // *Hydrometallurgy*. – 2002. – V.63, N3. – P. 215–223. 6. Дресвянников А.Ф., Сопин В.Ф., Хайруллин М.Г. Контактное осаждение кадмия из отработанных растворов // *Журн. прикл. химии*. – 1999. – № 4. – С. 601–605. 7. Цементационное извлечение благородных металлов из цианистых растворов алюминиевой стружкой // Татаринцов А.П., Бывальцев В.Я., Дементьев В.Я., Емельянов Ю.Е. // *Цветные металлы*. – 1999. – № 3. – С. 28–30. 8. Пат. 39018 Укр., А С 22 В 11 / 00. Спосіб вилучення срібла з розчинів / О.І. Кунтий, З.О. Знак, В.М. Срібний. – Опубл. 15.05. 01. 9. Кунтий О.І., Знак З.О. Контактне осадження срібла магнієм у водних розчинах // *Екотехнології і ресурсосбереження*. – 2003. – № 2. – С. 39–41. 10. Алкацев М.И. *Процессы цементации в цветной металлургии*. – М.: *Металлургия*, 1981. – 116 с.