

Е. Н. Васин, Е. Г. Ивашкин, М. В. Купчишин,
Е. М. Кузнецов, Е. О. Баженов, А. Д. Баринов

ИЗВЛЕЧЕНИЕ СЕРЕБРА

ИЗ ОТРАБОТАННОГО ДИЦИАНОАРГЕНТАТНОРОДАНИСТОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Ключевые слова: извлечение серебра, регенерация, дицианоаргентатнороданистый электролит, электроосаждение.

К настоящему времени синеродистороданистый и дицианоаргентатнороданистый электролиты широко применяются для гальванического серебрения как при проведении научных исследований, так и на производстве. Данные электролиты обладают важными преимуществами: обеспечивая высокое качество покрытий, приближающееся к качеству, таковых получаемых в классических цианистых электролитах. Они обеспечивают высокий катодный и анодный выхода по току, характеризуются простотой обслуживания, стабильностью в эксплуатации. Но при этом у них имеются и существенные недостатки, приводящие к постепенному снижению качества покрытий: накопление роданистых комплексов серебра, примесей ионов металлов, возникающих вследствие цементации серебра более электроотрицательными металлами, деградации поверхностно-активных добавок. Совокупность данных факторов, проявляющихся при длительной эксплуатации, вынуждает проводить полную регенерацию электролита, предполагающую извлечение серебра в виде металла, преобразовывая его в реакционноспособные соли и осуществляя приготовление электролита вновь. Целью работы является апробация технологического процесса извлечения серебра из отработанного электролита после лабораторных исследований и оптимизация процесса с точки зрения достижения более высокой степени извлечения, приближающейся к 100%, сокращения времени извлечения, обеспечение безопасности работ и возможности применения полученных результатов на реальном производстве. Для проведения эксперимента использовали дицианоаргентатнороданистый электролит. Показано, что наиболее перспективным является применение комбинации электрохимического способа осаждения металла с дальнейшим извлечением металла из низкоконтентированного раствора и промывных вод химическим методом. Обоснован выбор режима электроосаждения, позволяющего извлечь до 96% серебра не более чем за две рабочие смены. Проведён выбор материала анодов, характеризующихся относительно низкой стоимостью и удовлетворительной устойчивостью в условиях электролиза. Для обеспечения безопасности работы, предполагающей отсутствие свободных цианид-анионов в концентрациях выше ПДК, применён поглотитель цианида, достоинством которого является сопутствующее химическое восстановление ионов серебра, что повышает общий выход металла и ускоряет процесс в целом. После основной стадии электроосаждения проведено извлечение серебра химическим способом, после чего в электролите обнаруживаются только следы металла. Полученная масса серебросодержащего осадка переработана в хлорид серебра (I) с выходом (по металлу) 97,75% от начального содержания серебра в электролите.

Е. N. Vasin, E. G. Ivashkin, M. V. Kupchishin,
E. M. Kuznetsov, E. O. Bazhenov, A. D. Barinov

EXTRACTION OF SILVER FROM SPENT DICYANOARGENTATE RHODANATED ELECTROLYTE

Keywords: silver extraction, regeneration, dicyanoargentate rhodanated electrolyte, electrodeposition.

Currently, ferrocyanide - rhodanate electrolyte and dicyanoargentate rhodanated electrolyte are widely used for galvanic silver plating in both scientific research and production. These electrolytes offer significant advantages, providing high-quality coatings approaching those obtained with classic cyanide electrolytes. They provide high cathodic and anodic current efficiencies, are easy to maintain, and are stable in operation. However, they also have significant drawbacks that lead to a gradual deterioration in coating quality: the accumulation of silver rhodanate complexes, metal ion impurities resulting from the cementation of silver by more electronegative metals, and the degradation of surfactants. The combination of these factors, which manifests itself during long-term use, necessitates complete electrolyte regeneration, which involves extracting silver as a metal, converting it into reactive salts, and preparing a new electrolyte. The aim of this study is to validate a technological process for extracting silver from spent electrolyte following laboratory testing and optimize the process to achieve a higher recovery rate approaching 100%, reduce extraction time, ensure operational safety, and enable the application of the obtained results in real-world production. A dicyanoargentate rhodanated electrolyte was used for the experiment. It was demonstrated that the most promising method is a combination of electrochemical metal deposition followed by chemical metal extraction from a low-concentration solution and rinse water. The choice of an electrodeposition mode enabling the extraction of up to 96% of silver in no more than two work shifts was justified. Anode material characterized by relatively low cost and satisfactory stability under electrolysis conditions was selected. To ensure operational safety, which requires the absence of free cyanide anions at concentrations above the maximum permissible concentration, a cyanide scavenger was used. The advantage of this scavenger is the concomitant chemical reduction of silver ions, which increases the overall metal yield and accelerates the overall process. After the main electrodeposition stage, silver was extracted chemically, leaving only traces of the metal in the electrolyte. The resulting silver-containing precipitate was converted into silver(I) chloride with a yield (as metal) of 97.75% of the initial silver content in the electrolyte.

Серебрение, наряду с меднением и палладированием, является одним из первых процессов гальванотехники. Технологический

процесс нанесения серебряных покрытий, изначально применявшийся преимущественно для декоративной отделки предметов искусства,

ювелирных изделий, изготовления столовых приборов, во второй половине XX века получил широкое распространение в различных отраслях промышленности. В первую очередь:

- радиоэлектронной и электротехнической промышленности – для повышения поверхностной электропроводности токоведущих деталей-сборочных единиц, в т.ч. соединённых пайкой;

- химической промышленности – для придания высокой коррозионной стойкости металлам в органических и щелочных средах;

- для покрытия стальных подшипников и резьбовых деталей из нержавеющей стали в целях предохранения от залипания при повышенных температурах, в качестве смазки резьбовых соединений в сверхвысоковакуумных системах [1], [2] и др.

Для придания покрытиям большей твёрдости и износостойкости, улучшения антикоррозионных свойств в условиях эксплуатации в атмосфере, содержащей соединения серы, а также устранения специфического недостатка чистого серебра – «скатывания» при трении – разработаны технологии нанесения сплавов серебра с металлами и неметаллами – серебро-сурьма, серебро-палладий, серебро-никель и т.д. [3].

Эталоном качества гальванического серебрения являются покрытия, осаждённые из цианистых электролитов, рецептура которых предполагает наличие в объеме электролита не только связанного в комплексное соединение, но и свободного цианид-аниона. Данные составы являются одними из наиболее исследованных, как в плане приготовления и эксплуатации, так и способов полной или частичной регенерации. Однако, очевидным недостатком, ограничившим их применение в настоящее время, является чрезвычайная токсичность цианистых солей щелочных металлов [3]-[5].

Для снижения экологической опасности технологии серебрения и улучшения условий труда разработаны синеродистороданистый (СРР) и дицианоаргентатнороданистый (ДЦАР) электролиты, в которых крайне опасные цианиды калия или натрия заменены на комбинацию железистосинеродистого и роданистого калия - в случае СРР или только на роданистый калий для ДЦАР.

Электролиты имеют несколько достоинств:

- позволяют получать катодные осадки, по ряду ключевых свойств (удельному и переходному электросопротивлению, микротвёрдости, доли примесей в покрытии) не уступающие, а по некоторым параметрам (например, износостойкости) даже превосходящие покрытия из цианистых электролитов;

- возможно осаждение блестящих покрытий, покрытий не только чистым серебром (>99%), но и сплавами;

- катодный и анодный выходы по току около 100%, аноды растворяются без затруднений;

- операции амальгамирования или предварительного серебрения в разбавленном по

серебру электролите для обеспечения прочности сцепления покрытий с основами из медных сплавов не обязательны, что существенно упрощает технологию и отчётность;

- при соблюдении рекомендованного режима осаждения, правильной корректировке и грамотном уходе электролиты устойчивы в работе в течение длительного, многолетнего срока эксплуатации.

Но данные составы не лишены и недостатков, проявляющихся в большинстве случаев при длительной эксплуатации [1], [6]-[8]:

- ввиду постепенной потери цианид-аниона за счёт летучести HCN, образующейся в прикатодной зоне при электролизе, уноса анионов цианата с деталями, а также образования цианистых комплексов не с ионами серебра, а с ионами металлов-примесей в электролите накапливаются роданистые комплексы серебра (РК) – $[Ag(SCN)_2]^-$ или $[Ag(SCN)_4]^{3-}$ (в зависимости от концентрации свободного KSCN в электролите [1], [9]. По устойчивости и величине катодной поляризации РК существенно уступает смешанному комплексу $[Ag(CN)_2(SCN)_n]^{-(n+1)}$, принимающему участие в катодном процессе в свежеприготовленном электролите [10]. Накопление РК ведёт к существенному снижению качества покрытия: появлению цветных пятен на покрытии, изменению цвета с серебристо-белого на глубоко матовый молочно-белый, осаждению серебра в виде порошков и дендритов, ухудшению пайки деталей с серебряным покрытием [11], потере адгезии. В электролитах для осаждения сплавов серебра, например, серебро-сурьма, накопление РК происходит быстрее, чем в электролитах для осаждения покрытий чистым серебром ввиду преобладания анодного выхода по току серебра над катодным;

- накопление примесей тяжелых металлов имеет место из-за цементации серебра материалом основы - медных сплавов, широко распространённых, например, при изготовлении деталей в радиоэлектронной промышленности [12];

- накопление органических примесей в результате разложения поверхностно-активных добавок, низкой чистоты химикатов, в первую очередь – роданистого калия, дистиллированной воды, а также - низкой культуры производства.

Все эти недостатки, в практике отечественных производств часто проявляющиеся совместно, ведут к постепенному снижению качества гальванических покрытий вплоть до несоответствия требованиям ГОСТ 9.301-86, перерасходу дорогостоящих серебряных солей и анодов из-за вынужденного нанесения покрытий завышенной толщины, многократному снятию бракованных покрытий и нанесению их вновь, ручной зачистке покрытий от порошков и дендритов.

Для каждого вышеперечисленного недостатка в литературе описаны способы устранения, в разной степени удовлетворяющие современным технико-экономическим и экологическим требованиям. Так, для устранения РК в электролиты предложено вводить ацетонциангидрин [14], [15], вести

проработку током с нерастворимыми анодами [16]. Для удаления примеси меди предложен способ её сорбции на анионообменной смоле [8]. Очистка от органических веществ традиционно производится с помощью различных сорбентов [17]. Однако, при наличии нескольких факторов, снижающих качество покрытия, их последовательное устранение будет сопровождаться значительными возвратными и безвозвратными потерями драгоценного металла, особенно с учётом того, что объём ванн серебрения, в отличие от ванн нанесения покрытий прочими благородными металлами и их сплавами, часто находится в диапазоне от нескольких десятков до нескольких сотен литров. Поэтому наиболее целесообразно проводить полную регенерацию отработанного электролита, предполагающую полное выделение серебра (в виде металла или его соединений) и приготовление свежего электролита.

Анализ литературных данных показал, что для классических цианистых электролитов за прошедшие более чем 180 лет их существования предложено несколько схем извлечения серебра, которые можно классифицировать на методы с получением металла и методы с получением солей [1], [6], [7], [10]. К первым относятся: электроосаждение, применение химических восстановителей, цементация активными металлами. Ко вторым – получение хлорида или сульфида путём введения в отработанный электролит HCl, NaOCl или Na₂S.

В таблице 1 приведены методы извлечения серебра из классических цианистых электролитов, содержащих избыток KCN или NaCN, их достоинства и недостатки, как по литературным данным, так и с учётом результатов предварительных экспериментов (в отношении ДЦАР).

Таблица 1 – Способы извлечения серебра из отработанных электролитов

Table 1 – Methods of silver extraction from spent electrolytes

№ п/п	1	2	3	4
Способ	Цементация цинковым порошком	Подкисление электролита соляной кислотой с целью получения осадка AgCl	Обработка электролита раствором NaOCl с целью одновременного окисления комплексных цианидов и получения осадка AgCl	Метод электроосаждения с инертными анодами (в комбинации с химическими способами извлечения)
Достоинства	1. Простота исполнения, отсутствие необходимости в спецоборудовании 2. Доступность необходимых материалов			
Недостатки	Необходимость введения большого избытка цинкового порошка, что влечёт сильное загрязнение серебра цинком и необходимость удаления последнего. Полностью вывести цинк затруднительно, доля серебра в смеси 93-98%	Метод чрезвычайно опасен ввиду выделения свободной HCN и требует не только высокой квалификации исполнителей, но и обеспечения соответствующих условий охраны труда при работе с цианидами	Увеличение объёма электролита из-за добавления NaOCl в виде раствора	1. Накопление свободного KCN из-за разряда цианистых комплексов; 2. В классическом варианте с применением низких плотностей тока – большая длительность процесса
Возможность применения для извлечения серебра из ДЦАР	В системе, без избытка свободного цианид-аниона, возможно образование сплава. Без использования спецоборудования такой сплав чрезвычайно сложно переработать.	Метод неприменим ввиду образования не осадка AgCl, а роданистых комплексов серебра из-за высокой концентрации KSCN в электролите	Аналогично п. 2	Применим при условии обеспечения условий связывания или окисления образующегося KCN

Как видно из таблицы 1, единственным приемлемым способом (при условии его доработки до соответствия современным экологическим требованиям) является метод электроосаждения.

Целью данной работы является изучение и оптимизация процесса извлечения серебра из отработанного дицианоаргентатнороданистого электролита с использованием комбинации электрохимического и химического методов в целях

не только сбора драгоценного металла с минимальными потерями, но и возможности последующего приготовления электролита из извлечённого металла. Величина суммы возвратных и безвозвратных потерь (в пересчёте на серебро) – $3 \pm 0,5\%$.

Задачами работы является выбор:

- оптимального режима для проведения электроосаждения;
- материала инертных анодов, исходя из цели исключить дорогостоящие материалы: платину, платинированный или родированный титан, ОРТА и т.п.;
- способа извлечения остатков металла химическим способом после заметного уменьшения эффективности электроосаждения.

Для проведения эксперимента использован электролит после лабораторных исследований, состав которого по основным компонентам приведён в таблице 2.

Таблица 2 – Состав отработанного электролита серебрения по данным химического анализа

Table 2 – Composition of spent silvering electrolyte according to chemical analysis data

Компонент	C, г/л
Ag (в пересчёте на металл)	40,99
KSCN	120,0
K ₂ CO ₃	28,98

Серебро содержится в виде двух анионов: 85%: в виде смешанного цианисто-роданистого комплекса и 15% в виде роданистого комплекса. Кроме того, электролит содержит незначительные количества индифферентных солей: KCl, K₄P₄O₇, а также K₄[Fe(CN)₆] и K₃[Fe(CN)₆]. Общее содержание железа (в пересчёте на K₄[Fe(CN)₆]·3H₂O) составляет 39,89 г/л.

Значение pH электролита составляет 10,43 ед. Таким образом, качественно данный электролит не отличается от реального отработанного состава с производства, приведённого в [18]. Поэтому считаем, что результаты, полученные в ходе данного исследования, могут быть использованы для регенерации реальных производственных электролитов.

В качестве материала катодной пластины использована коррозионностойкая сталь 12X18H9 (Ra в состоянии поставки и составляет 0,12¹). Она же (в одном случае) использована в качестве материала инертных анодов. Устойчивость анодов оценивалась путём проверки их химического состава до и после эксперимента рентгенофлуоресцентным методом на анализаторе X-MET 8000. Предварительная подготовка электродов состояла в обезжиривании кашицей венской извести, а в случае анодных пластин – дополнительно из травления в растворе на основе HNO₃, NaCl и NaF, рекомендованном [15].

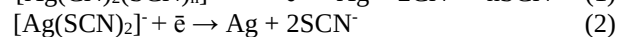
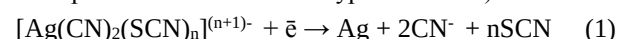
Соотношение рабочих геометрических площадей анода и катода 2:1. Альтернативным материалом анодов является графит.

Предварительная подготовка образцов из латуни Л63, использовавшихся для оценки качества серебряного гальванопокрытия в зависимости от катодной плотности тока заключалась в обезжиривании венской извести и травлении в растворе состава: H₂SO₄(конц.) : HNO₃(конц.) = 1 : 1 (объём.) и NaCl – 5-10 г/л в течение 6-12 с при комнатной температуре. Загрузка образцов в электролит производилась под током. Аналогично готовили и образцы из фольгированного стеклотекстолита, применявшегося для поляризационных исследований.

Поляризационные измерения проводили с помощью потенциостата Elins P-8. Ячейка термостатировалась, рабочая температура составляла 25±1 °С. В качестве образца для получения катодных зависимостей использовали одностороннюю медную фольгу, предварительно покрытую серебром в электролите, дающем покрытие надлежащего качества. Противозлектрод – серебряная пластина марки Ср 99.99. При снятии анодной зависимости для коррозионностойкой стали образец выполнен из изучаемого материала, противозлектрод платиновый. Для стабилизации значения компромиссного потенциала образцы выдерживали в электролите без тока в течении нескольких минут. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод. Потенциалы в работе приведены относительно н.в.э. Скорость развёртки потенциала – 10 мВ/с.

Контроль содержания серебра в электролите, а также роданистого калия проводили общепринятыми методами химического анализа [19]-[20]. Значение pH электролита определяли на pH-метре АНИОН-4100. Так как, согласно литературным данным, анион дицианоаргентата устойчив до pH>7,2 [21], для поддержания pH по мере его уменьшения из-за протекания анодного процесса в электролит периодически вводили свободный КОН.

Катодные процессы заключаются как в реакциях разряда комплексных ионов серебра, так и выделения водорода (по мере уменьшения концентрации Ag⁺ в электролите и описываются уравнениями):



По данным [22], значение n в синеродистороданистом и дицианоаргентатнороданистом электролитах зависит от общей концентрации KSCN в электролите: при [KSCN]<1,03 н. n=1, а при [KSCN]>1,8 значение n ближе к 2,0. В нашем случае ([KSCN] = 1,23 н.) в электролите преобладают и разряжаются на катоде комплексы с меньшим

¹ Статистическое измерение проведено с помощью профилометра ISR-CS300.

числом лигандов. Два лиганда в комплексном ионе реакции (2) также отвечают низкому содержанию общего KSCN.

Для связывания свободных цианид-анионов, выделяющихся при протекании катодного процесса, а также возможности выделения цианидов из-за распада комплексов железа и окисления роданид-анионов на инертных анодах, в электролит введено вещество-поглотитель, образующее при взаимодействии с KCN прочные комплексные соединения. Отсутствие в электролите свободных цианид-анионов на всех стадиях процесса подтверждено аргентометрическим методом [19]. Определение примерного количества цианида, освободившегося в результате разряда комплексов серебра на катоде и не подвергнувшегося анодному окислению, произведено аналитически по расходу вещества-поглотителя цианида. Так как поглотитель представляет собой вещество, нерастворимое в отсутствии свободных цианид-анионов, то для его эффективной работы необходимо перемешивание электролита во время электролиза.

Растворы после химического анализа, содержащие роданид серебра AgSCN, собирали и учитывали при подведении итогов эксперимента.

Серебро в промывных водах, собранных на различных стадиях эксперимента, извлекали химическим методом, также как и остаток серебра из электролита после электроосаждения (см. ниже).

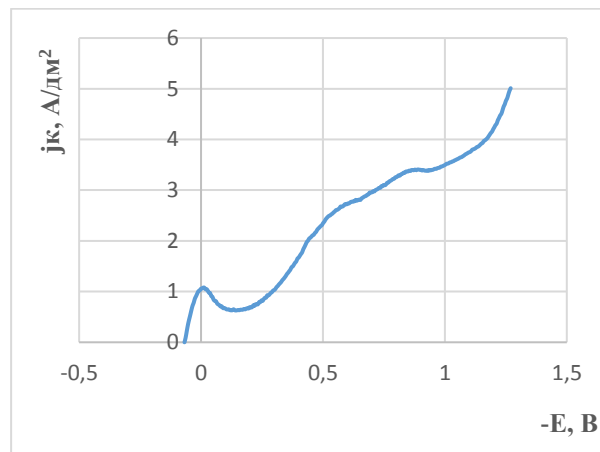
Обсуждение результатов

Предварительные эксперименты

1. Оптимизация режима электроосаждения

В ряде работ [1], [10], [23] извлечение серебра методом электроосаждения рекомендуется проводить при низких катодных плотностях тока ($0,5 \text{ А/дм}^2$ и ниже). Целью является получение преимущественно монокристаллических осадков серебра, которые в дальнейшем возможно было бы использовать в качестве растворимых анодов, а также более полное извлечение металла при минимальных затратах электроэнергии [23]. При выборе режимов электроосаждения в рамках настоящего исследования ввиду высокой концентрации драгоценного металла в электролите поставлена задача не только максимально полного, но и возможно быстрого проведения процесса. Так, по литературным данным [1] основной этап электроосаждения следует вести до концентрации серебра (в пересчёте на металл) порядка $7-8 \text{ г/л}$, причём снижая плотность с изначальных $0,5$ до $0,05 \text{ А/дм}^2$. При площади рабочей поверхности катода 1 дм^2 и объёме электролита 1 л для снижения концентрации Ag^+ с имеющихся $40,99 \text{ г/л}$ до 8 г/л потребовалось бы $16,56 \text{ ч}$, либо значительное развитие рабочей площади катода, что неудобно и в производственных условиях не всегда возможно. Поэтому для обоснованного выбора плотности тока для основного этапа нами проведено осаждение покрытия на контрольные образцы из латуни при двух плотностях тока: $0,5 \text{ А/дм}^2$ и $2,0 \text{ А/дм}^2$ в течение 20 минут. Температура поддерживалась комнатная. Максимальная плотность тока - 2 А/дм^2 - выбрана,

исходя из данных катодной поляризационной зависимости, приведённой на рисунке 1. Как показывает приведённая зависимость, точка $j_k = 2,0 \text{ А/дм}^2$ достаточно удалена от области предельного диффузионного тока серебра, которой отвечают $j_k \sim 3 \text{ А/дм}^2$ и более, а также от области выделения водорода ($j_k \sim 3,8 \text{ А/дм}^2$ и более), что в течение длительного промежутка времени и падения концентрации металла по мере его осаждения на катоде обеспечит высокий выход по току.



$t = 25^\circ \text{C}$, скорость развёртки потенциала – 10 мВ/с .

Рис. 1 – Катодная поляризационная зависимость в исследуемом электролите

Fig. 1 – Cathode polarization dependence in the studied electrolyte

В обоих случаях катодный осадок состоит не только из монокристаллического покрытия, но и из дендритов, что характерно для электролитов, содержащих значительные количества роданистого комплекса серебра [6]. Поэтому считали целесообразным проводить электроосаждение при $j_k = 2,0 \text{ А/дм}^2$ (в расчёте на геометрическую площадь поверхности). Как показывают нижеприведённые результаты, даже несмотря на постепенное падение выхода по току процесса осаждения серебра, выбранная плотность тока позволяет относительно быстро извлечь основную часть металла.

2. Выбор материала анодов

В качестве материала инертных анодов выбраны относительно дешёвые и доступные коррозионностойкая сталь 12Х18Н9 и графит. Оба материала рекомендованы для нанесения покрытий из щелочных электролитов и считаются достаточно устойчивыми [24]. Однако известно, что для графита характерна сорбция электролита при длительном контакте с последним, что при работе с драгоценными металлами является критичным. Данных по конкретному значению величины сорбции для изучаемого ДЦАР в литературе не найдено, поэтому в целях определения величины возможных потерь серебра проведён следующий эксперимент. Две графитовые пластины помещали на одни сутки в исследуемый электролит. Одна пластина – после предварительной суточной выдержки в дистиллированной воде, другая – без выдержки. В обоих случаях после извлечения

пластин из электролита проведён его анализ на содержание серебра (с учётом промывных вод, образовавшихся при промывке пластин). Также было зафиксировано изменение массы графита до и после выдержки в электролите. Площадь анода,

предварительно выдержанного в воде, составляет $57,9 \text{ см}^2$; анода без выдержки – $53,0 \text{ см}^2$. Результаты эксперимента приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Сорбция серебра на графитовых пластинах

Table 3 – Sorption of silver on graphite plates

Предварительная выдержка графитовой пластины в дистиллированной воде	m, г, до погружения в электролит	m, г, после извлечения из электролита, промывки и сушки фильтровальной бумагой	Потери серебра (по металлу)	
			в г/л	в % от общего количества в эл-те
Да	26,37	26,44 (+0,26 % масс.)	отс.	отс.
Нет	29,58	31,05 (+4,97 % масс.)	1,39	3,36

В пересчёте на изначальный объём электролита (до добавления промывных вод).

Как видно из данных таблицы, предварительная выдержка анода в воде позволяет практически полностью нивелировать адсорбцию электролита. Отметим, однако, что при длительной работе не исключена постепенная диффузия электролита в слой жидкости, адсорбированной анодом и увеличение величины потерь из-за этого. Также при проведении предварительных экспериментов выявлена хотя и небольшая, но склонность графита к выкрашиванию. При выявлении таких особенностей в ходе экспериментов по использованию графитовых анодов принято решение от них отказаться.

В отношении коррозионностойкой стали проведено исследование методом снятия анодной поляризационной кривой. Полученная зависимость, приведена на рисунке 2.

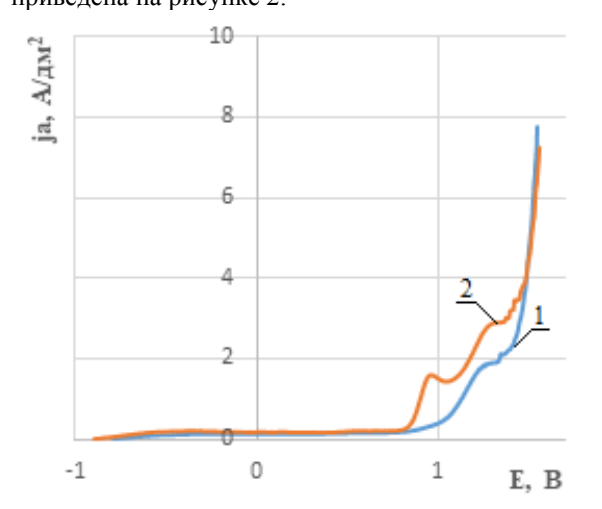


Рис. 2 – Анодная поляризационная зависимость для стали 12X18H9 в растворах состава (г/л): 1 – 230,0 KSCN + 25,0 K₂CO₃; 2 - 230,0 KSCN + 25,0 K₂CO₃ + 5,0 KOH

Fig. 2 – Anodic polarization dependence for 12X18H9 steel in solutions of the composition (g/l): 1 – 230.0 KSCN + 25.0 K₂CO₃; 2 - 230.0 KSCN + 25.0 K₂CO₃ + 5.0 KOH

Как видно из представленных на рисунке 2 данных, в области рабочих плотностей тока (1 А/дм^2 и более) возможно протекания ряда процессов: окисление роданид-анионов, выделение кислорода, разрушение материала анода. Как показано ниже, основным процессом является выделение кислорода.

3. Выбор способа извлечения остатка металла после электроосаждения

К настоящему времени известно [1], [25], что методом электроизвлечения с применением простых по форме катодов невозможно полностью извлечь драгоценный металл из электролита. Поэтому метод электроизвлечения необходимо использовать в комбинации с другими методами извлечения, приведёнными в табл. 1. В рамках данной работы выбор остановлен на использовании алюминиевой фольги с предварительным повышением общей щелочности электролита. Алюминиевая фольга является относительно дешёвым и доступным материалом, удобнее в обращении, чем алюминиевый порошок. После использования данной комбинации электрохимического и химического способов серебро присутствует в растворе лишь в следовых количествах.

Электрохимическое извлечение серебра

Данные по зависимости концентрации серебра от количества протекшего электричества, а также выход по току процесса осаждения серебра приведены в таблице 4.

Как видно из представленных в таблице 4 данных, на начальном этапе осаждения (до $6 \text{ А} \cdot \text{ч}$) выход по току процесса осаждения серебра, несмотря на формально высокую плотность тока принимает большие значения. Обеспечивается это тремя факторами: концентрацией драгоценного металла, которая остаётся относительно высокой, а также формированию на катоде обильной губки из порошкообразного серебра, что увеличивает истинную площадь поверхности катода и, таким образом, снижает реальную плотность тока. Даже в случае периодического осыпания порошка, например, при извлечения катодной пластины после запуска электролиза, новый слой порошка

формируется в течение первых 20-30 минут. Кроме того, установлено, что выбранный поглотитель цианида обладает некоторым восстановительным действием по отношению к ионам серебра. Поэтому приведенный в таблице выход по току складывается не только из электрохимического, но и из химического восстановления Ag^+ . Этим также объясняется изменение концентрации металла с 40,99 г/л (в изначальном растворе) до 35,38 г/л уже через 20-30 минут после введения суспензии добавки, а также колебание значения выходов по току от меньшего к большему.

Таблица 4 – Зависимость концентрации серебра в электролите от количества прошедшего электричества. Объём экспериментального электролита – 1 литр

Table 4 – The dependence of the silver concentration in the electrolyte on the amount of electricity flowing. The volume of the experimental electrolyte is one liter

Q, А·ч	C(Ag^+), г/л	Вт(Ag), %
0	35,38	-
2	26,97	104,47
4	20,50	80,37
6	13,48	87,20
8	12,40	13,41
10	10,68	21,37
16	6,11	18,92
22	1,58	18,76

После протекания 6 А·ч электричества выход по току серебра существенно уменьшается, и при приближении к значению 10 А·ч применение установленного режима становится неэффективным. Плотность тока следует изменить, либо в меньшую сторону (вплоть до 0,05 А/дм²), либо, напротив – в большую – до 5-10 А/дм². В целях экономии времени нами выбран 2-й вариант. После 10 А·ч катодная плотность тока составляла 7,5 А/дм², а отбор проб для контроля концентрации серебра произведён после 16 и 22 А·ч.

Отметим, что в течение всего процесса необходимо контролировать pH, не допуская снижения pH среды ниже 8,0 ед. Корректировку производят добавками КОН, что также необходимо для повышения устойчивости анодов [1].

При достижении 22 А·ч принято решение завершить этап извлечения серебра методом электроосаждения и перейти к химическому способу выделения.

Итоговый химический анализ показал:

- неизменность концентрации роданистого калия, что указывает на то, что при использованных анодных плотностях тока (от 1 до 3,75 А/дм²) роданид-анион практически не принимает участие в электродных превращениях;

- наличие свободного цианида химическим анализом не зафиксировано, что подтверждает высокую эффективность действия введенного поглотителя цианида;

- аналитически определено количество связанного цианида. Оно составило 2,47 г/л в пересчёте на KCN, что указывает на окисление значительной части цианида на инертных анодах.

Интересно также отметить особенности протекания анодного процесса. Во время электролиза наблюдали формирование на анодах обильного осадка гидрата окиси железа. Было выдвинуто предположение о неустойчивости выбранной стали в исследуемой системе, что согласуется с данными [26]. Однако, исследование состава материала рентгенофлуоресцентным методом показало его неизменность. Следовательно, причиной появления осадка $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ является окисление и распад цианистых комплексов железа, присутствовавших в электролите.

Несмотря на данные анализа, фиксирующего среднее значение химического состава сплава, отметим, что визуальным осмотром зафиксировано изменение состояния поверхности: она стала глубоко матовой, возникли отдельные точки и язвы.

Химическое извлечение серебра

В электролит и промывные воды добавили КОН до концентрации 15 г/л и с помощью алюминиевой фольги извлекли металл. После данной операции серебро присутствует в электролите в следовых количествах, в промывных водах следов не обнаружено.

Полученную суспензию непрореагировавшего поглотителя цианида, катодного серебра и алюминиевой фольги после химического извлечения, а также роданистое серебро, собранное после химических анализов, обработали смесью концентрированных серной и азотной кислот при нагревании до растворения осадка. Из полученного раствора выделили AgCl с помощью ионообменной реакции с хлоридом натрия. После промывки и сушки масса осадка данной соли составила 53,4204 г (97,75 % от теоретически возможной).

Выводы

1. Проведено исследование возможности извлечения серебра из отработанного дицианоаргентатно-роданистого электролита комбинацией электролитического и химического методов. При рекомендованной государственным и отраслевым стандартами концентрации металла 35-50 г/л для электроизвлечения наиболее целесообразно:

- использовать плотность тока 2,0 А/дм², с последующим увеличением, по мере уменьшения концентрации серебра, до 7,5 А/дм²;

- применять аноды из стали 12Х18Н9, так как она обладает удовлетворительной устойчивостью в интервале плотностей тока 1,00-3,75 А/дм². Графитовые аноды применять не рекомендуется, ввиду их разрушения и сорбции электролита;

- для полного извлечения металла при низких концентрациях его в электролите (1,5±1 г/л) целесообразно использовать метод химического извлечения с помощью алюминиевой фольги с предварительным повышением pH электролита;

В результате комбинации химического и электрохимического способов извлечения удалось регенерировать 97,75 % серебра в виде AgCl. Из данной соли возможно приготовление электролита вновь. Общая продолжительность регенерации – не более двух рабочих смен.

2. Для обеспечения безопасности извлечения металла необходимо вводить поглотитель цианида, т.к. без данной добавки концентрация цианидов в пересчёте на KCN составляет 2,47 г/л, что многократно превышает ПДК. Выбранная добавка обладает восстановительными свойствами по отношению к ионам серебра, что повышает общий с электрохимический процессом выход по току и уменьшает время извлечения в целом.

Литература

1. Г.К. Буркат, *Электроосаждение драгоценных металлов*. Политехника, Санкт-Петербург, 2009. С. 188.
2. П. Бор, Л. Вробел, В. Цера, Б. Пурич, *Электролитическое осаждение серебряных покрытий с заданными функциональными свойствами*. ЛатНИИТИ, Рига, 1988, С. 32.
3. А. А. Тихонов, Локальные электрохимические покрытия. ИНФРА-М, Москва, 2025, С. 381 с.
4. А.А. Калинин, Н.А., Аснис, И.О., Спешиллов Т.А. Ваграмян, *Гальванотехника и обработка поверхности*. 24, 3. 39–45 (2016).
5. Е.А. Ефимов, *Гальванотехника и обработка поверхности*. 3. 8–10 (1994).
6. Т.Ю. Янкаускас, В.Ю. Скучас, В.А. Кайкарис, *Журнал прикладной химии*. 12. 2747-2748 (1972)
7. Пат. РФ 2848803 С1 (2025)
8. Авт.свид. СССР 1151598 А1 (1985)
9. Э.З. Напук, М.В. Москвина, *Защита металлов*. 22, 6. 989–990 (1986).
10. Г.К. Буркат, *Электролитическое осаждение драгоценных металлов*, Издательство стандартов, Москва, 1993. – С. 100
11. А.В. Исаев, В.В. Исаев, Т.И. Девяткина, Е.Г. Ивашкин, А.А. Бачаев, *Технология металлов*, 3, 2-9 (2023)
12. А.А. Веденяпин, Ю.Н. Ерёмичева, М.Д. Веденяпина, А.М. Скундин, *Экология и промышленность России*, 1, 15-17 (2008)
13. ГОСТ 9.301-86. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Общие требования. – Введ. 01.01.87. – М.: Изд-во стандартов. – С. 12
14. Авт. Свид. СССР 1219679 А (1986)
15. ГОСТ 9.305-84. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий. – Введ. 01.01.86. – М.: Изд-во стандартов, 1987. – С. 104
16. РД 50-664-88. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы приготовления и корректирования электролитов. – Введ. 01.07.89. – М.: Изд-во стандартов, 1989. – С. 126
17. С.С. Виноградов, *Экологически безопасное гальваническое производство*. Глобус, Москва, 1998. С. 302
18. Е.Г. Ивашкин, Е.Н. Васин, М.В. Купчишин, О.Л. Козина, Л.С. Чиненков, В сб.: Химия. Экология. Урбанистика. Материалы всероссийской научно-практической конференции (с международным участием). Изд-во Пермского национального исследовательского политехнического университета, Пермь, 2024. С. 28–32.
19. П.М. Вячеславов, *Новые электрохимические покрытия*. Лениздат, Ленинград, 1972. С. 264
20. ОСТ 107.460092.001-86. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Типовые технологические процессы. Книга 2. Введ. 01.04.1987. Москва: Изд-во стандартов. 1986. С. 241
21. В. А. Кайкарис, Автореферат дисс. докт. хим. наук, Вильнюсский гос. ун-т им. В. Капсукаса, Вильнюс, 1969. 8 с.
22. Э.З. Напук, Е.А. Нечаев, *Электрохимия*. 9, 7. 1020–1024. (1973)
23. П.С. Мельников, *Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении*. Машиностроение, Москва, 1991. С. 384.
24. М.А. Шлугер, *Гальванические покрытия в машиностроении*. Машиностроение, Москва, 1985. С. 240
25. Г.Л. Буткова, Л.А. Зытнер, В.В. Стрюк, *Цветные металлы*, 7. 42–44. (1984).
26. С. Н. Виноградов, *Теория и практика электроосаждения металлов и сплавов*. Приволж. кн. изд-во. Пенз. отд-ние, Пенза, 1976. С. 111

References

1. G.K. Burkat, *Electrodeposition of precious metals*. Polytechnic, St. Petersburg, 2009. p. 188.
2. P. Bohr, L. Vrobel, V. Tsera, B. Purin, *Electrolytic deposition of silver coatings with specified functional properties*. LatNIINTI, Riga, 1988, p. 32.
3. A. A. Tikhonov, *Local electrochemical coatings*. INFRA-M, Moscow, 2025, p. 381 p.
4. A.A. Kalinkina, N.A., Asnis, I.O., Speshilov, T.A. Vahramyan, *Electroplating & Surface Treatment*. 24, 3. 39–45 (2016).
5. E.A. Efimov, *Electroplating & Surface Treatment*. 3. 8–10 (1994).
6. T.Y. Jankauskas, V.Y. Skuchas, V.A. Kaikaris, *Russian Journal of Applied Chemistry*. 12. 2747-2748 (1972)
7. Patent of the Russian Federation 2848803 C1 (2025)
8. Auth.svid. USSR 1151598 A1 (1985)
9. E.Z. Napukh, M.V. Moskvina, *Protection of metals*. 22, 6. 989-990 (1986).
10. G.K. Burkat, *Electrolytic deposition of precious metals*, Publishing House of Standards, Moscow, 1993. – p. 100
11. A.V. Isaev, V.V. Isaev, T.I. Devyatkina, E.G. Ivashkin, A.A. Bachaev, *Technology of Metals*, 3, 2-9 (2023)
12. A.A. Vedenyapin, Yu.N. Eremicheva, M.D. Vedenyapina, A.M. Skundin, *Ecology and Industry of Russia*, 1, 15-17 (2008)
13. GOST 9.301-86. Metallic and non-metallic inorganic coatings. General requirements. – Introduction. 01.01.87. Moscow: Publishing House of Standards, p. 12
14. Auth. Svid. USSR 1219679 A (1986)
15. GOST 9.305-84. Metallic and non-metallic inorganic coatings. Operations of technological processes for obtaining coatings. – Introduction. 01.01.86. – Moscow: Publishing House of standards, 1987. – p. 104
16. RD 50-664-88. Metallic and non-metallic inorganic coatings. Methods of preparation and correction of electrolytes. – Introduction. 07/01/189. – Moscow: Publishing House of Standards, 1989. – p. 126
17. S.S. Vinogradov, *Environmentally safe electroplating production*. Globus, Moscow, 1998. p. 302
18. E.G. Ivashkin, E.N. Vasin, M.V. Kupchishin, O.L. Kozina, L.S. Chinenkov, In collection: Chemistry. Ecology. Urbanistics. Materials of the All-Russian scientific and practical conference (with international participation). Publishing House of Perm National Research Polytechnic University, Perm, 2024. pp. 28-32.
19. P.M. Vyacheslavov, *New electrochemical coatings*. Lenizdat, Leningrad, 1972. p. 264

20. OST 107.460092.001-86. Metallic and non-metallic inorganic coatings. Typical technological processes. Book 2. Introduction. 01.04.1987. Moscow: Publishing House of Standards. 1986. p. 241
21. V. A. Kaikaris, Abstract of the dissertation. Doctor of Chemical Sciences, Vilnius State University named after V. Capsukas, Vilnius, 1969. 8 p.
22. E.Z. Napukh, E.A. Nechaev, *Electrochemistry*. 9, 7. 1020-1024. (1973)
23. P.S. Melnikov, *Handbook of electroplating in mechanical engineering*. Mechanical Engineering, Moscow, 1991. pp. 384.
24. M.A. Shluger, *Electroplating in mechanical engineering*. Mechanical Engineering, Moscow, 1985. p. 240
25. G.L. Butkova, L.A. Zytner, V.V. Stryuk, *Non-ferrous metals*, 7. 42-44. (1984).
26. S. N. Vinogradov, *Theory and practice of electrodeposition of metals and alloys*. Privolzhsky Publishing house. Penza. department, Penza, 1976. p. 111.

© **Е. Н. Васин** – старший преподаватель кафедры ТЭПХОВ, НГТУ им. Алексеева, eugeny.vasin-evg2017@yandex.ru; **Е. Г. Ивашкин** – PhD (Technical Sci.), доцент кафедры «Технология электрохимических производств и химии органических веществ» (ТЭПХОВ), Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева (НГТУ им. Алексеева), Нижний Новгород, Россия, ieg@nntu.ru; **М. В. Купчишин** – магистрант 2 курса кафедры ТЭПХОВ, НГТУ им. Алексеева, kirichukmaximv@gmail.com; **Е. М. Кузнецов** – магистрант 1 курса кафедры ТЭПХОВ, НГТУ им. Алексеева, kuznetsov3019@gmail.com; **Е. О. Баженов** – старший преподаватель кафедры «Машиностроительные технологические комплексы», НГТУ им. Алексеева, bazhenov98evgenii@mail.ru; **А. Д. Баринов** – инженер-технолог АО «Нител» Нижний Новгород, Россия, barinoff1996@mail.ru.

© **E. N. Vasin** – Senior Lecturer of the TEPCOS department, Alekseev NNSTU, eugeny.vasin-evg2017@yandex.ru; **E. G. Ivashkin** – PhD (Technical Sci.), Associate Professor of the Department of Technology of Electrochemical Production and Chemistry of Organic Substances (TEPCOS), Nizhny Novgorod State Technical University named after R.E. Alekseev (Alekseev NNSTU), Nizhny Novgorod, Russia, ieg@nntu.ru; **M. V. Kupchishin** - a 2nd-year Master-student at the TEPCOS department, Alekseev NNSTU, kirichukmaximv@gmail.com; **E. M. Kuznetsov** – 1st year Master-student of the TEPCOS department, Alekseev NNSTU, kuznetsov3019@gmail.com; **E. O. Bazhenov** – Senior Lecturer at the Department of Mechanical Engineering Technological Complexes, Alekseev NNSTU, bazhenov98evgenii@mail.ru; **A. D. Barinov** - Process Engineer at JSC Nitel, Nizhny Novgorod, Russia, barinoff1996@mail.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 06.05.26.

Дата принятия рукописи в печать – 04.06.26.