



УДК 541.135

Д.Ю. Тураев

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

ИЗВЛЕЧЕНИЕ СЕРЕБРА И ДРУГИХ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ РЕАГЕНТНЫМ СПОСОБОМ ИЗ РАСТВОРА, ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ПОСЛЕ АНАЛИЗА НА ЦИАНИДЫ АРГЕНТОМЕТРИЧЕСКИМ ТИТРОВАНИЕМ ПРОМЫШЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЦИАНИСТОГО ЦИНКОВАНИЯ И КАДМИРОВАНИЯ

It is offered reagent way of extraction Ag^+ and Γ from a solution formed after the analysis on CN^- argentometric titration of industrial electrolytes of cyanide zinc and cadmium plating. In the environment of surplus of solution NH_3 solution H_2O_2 oxidize CN^- that result in to destruction of cyanide complexes, thus are simultaneously formed ammine zinc and cadmium complexes. Ammine silver complex at presence Γ collapses, as Ag^+ react with Γ with precipitate AgI , which is insoluble in water solution NH_3 . Silver precipitates out from deposit AgI action Zn and H_2SO_4 . From the solutions containing Γ I_2 it is received at addition at first surplus of solution H_2SO_4 , and then necessary quantity of solution H_2O_2 . After filtration of deposit I_2 , by electrolysis with the insoluble anode at the control pH a solution are taken Zn and Cd .

Предложен реagentный способ извлечения Ag^+ и Γ из раствора, образующегося после анализа на CN^- аргентометрическим титрованием промышленных электролитов цианистого цинкования и кадмирования. В среде избытка раствора NH_3 раствор H_2O_2 окисляет CN^- , что приводит к разрушению цианистых комплексных соединений, при этом одновременно образуются амминные комплексы цинка и кадмия. Амминный комплекс серебра в присутствии Γ разрушается, так как Ag^+ реагируют с Γ с образованием осадка AgI , который нерастворим в водном растворе NH_3 . Серебро выделяется из осадка AgI действием Zn и H_2SO_4 . Из растворов, содержащих Γ , I_2 получается при добавлении сначала избытка раствора H_2SO_4 , а затем необходимого количества раствора H_2O_2 . После отделения осадка I_2 электролизом с нерастворимым анодом при контроле pH раствора извлекаются Zn и Cd .

В гальваническом производстве находят применение процессы нанесения цинкового или кадмиевого покрытия из цианистых электролитов. Заводская лаборатория регулярно проводит анализ цианистых электролитов на содержание различных компонентов, в том числе и на содержание цианистого натрия. При проведении анализа на цианид ионы используется раствор аммиака и такие реактивы, как нитрат серебра и йодистый калий, реакции идут по уравнениям:



Нитрат серебра содержит драгметалл серебро, которое относится к подотчетным материалам. Йодид-содержащие препараты являются дорогими и дефицитными материалами. Для снижения затрат необходимо извлечь серебро и йодид анионы из раствора, образующегося при проведении анализа на цианид-анионы. Процесс извлечения катионов серебра и йодид анионов осложняется наличием цианид-содержащих соединений. Кроме того, необходимо учитывать наличие в растворе катионов кадмия, которые токсичны.

Обработка данного раствора избытком смеси концентрированной



азотной и серной кислоты при нагревании требует наличия хорошо работающего вытяжного оборудования и строгого соблюдения правил техники безопасности.

Электрохимический метод обработки цианид содержащих растворов и электролитов с целью извлечения металлов при одновременном окислении цианид анионов хорошо известен, однако, он имеет ряд недостатков: скорость выделения металлов на катоде должна превышать скорость окисления цианид-ионов на графитовом аноде, в противном случае, в объеме раствора накапливается взвесь нерастворимых цианидов тяжелых металлов. При низком содержании катионов тяжелых металлов и высоком содержании цианид-ионов в обрабатываемом растворе, выход по току выделения металлов на катоде снижается. Для увеличения выхода по току металлов на катоде в раствор вводят дополнительно хлорид-ионы, которые способствуют увеличению скорости реакции окисления цианид-анионов на графитовом катоде. На катоде выделяются индивидуальные металлы или их смеси, в последнем случае требуется их дальнейшее разделение. Введение водного раствора аммиака в цианид содержащие растворы и электролиты при их электрохимической обработке позволяет предотвратить выпадение в осадок средних цианидов цинка и кадмия, но не серебра.

При окислении цианид-ионов, содержащихся в растворе, образующемся после анализа на цианиды аргентометрическим титрованием промышленных электролитов цианистого цинкования и кадмирования, каким-либо способом, сначала происходит образование осадка AgI , а затем, в случае недостатка Γ , образуется осадок AgCN , так как $\text{PP}_{\text{AgI}} < \text{PP}_{\text{AgCN}}$.

Исследования показали, что при электролизе аммиачного раствора, содержащего комплексные цианистые соединения цинка, кадмия и йодид анионы на графитовом аноде происходит окисление цианид анионов, сопровождающееся разрушением комплексных соединений тяжелых металлов, при этом образуется желтый осадок йодистого серебра, взвешенный в растворе. Метод неудобен тем, что окисление цианид-ионов происходит только на поверхности, ограниченной рабочей площадью анода и небольшого прилегающего к нему слоя раствора. На катоде осаждается смесь металлов, чаще всего в виде шероховатого, плохо сцепленного с основой осадка, а при увеличении абсолютной скорости осаждения металлов – в виде порошка.

Реагентный способ рекуперации аммиачного раствора (рис 1, фото 1а), содержащего комплексные цианистые соединения цинка, кадмия и йодид анионы, с использованием окислителя – раствора пероксида водорода, оказался весьма эффективным. В аммиачной среде пероксид водорода окисляет цианид-анионы, катионы тяжелых металлов цинка и кадмия в осадок не выпадают, поскольку образуются растворимые аммиачные комплексные соединения. Катионы серебра при этом полностью удаляются из раствора в виде осадка йодистого серебра, нерастворимого в растворе аммиака (рис 1, фото 1б). Поскольку при анализе на цианид-анионы производственных электролитов используется заведомый избыток йодида калия по отношению к катионам серебра, то практически все катионы серебра будут извлечены из раствора. Осадок йодистого серебра отделяется от раствора фильтрованием



или декантацией, и после промывки дистиллированной водой, смешивается с раствором серной кислоты и гранулированным цинком.

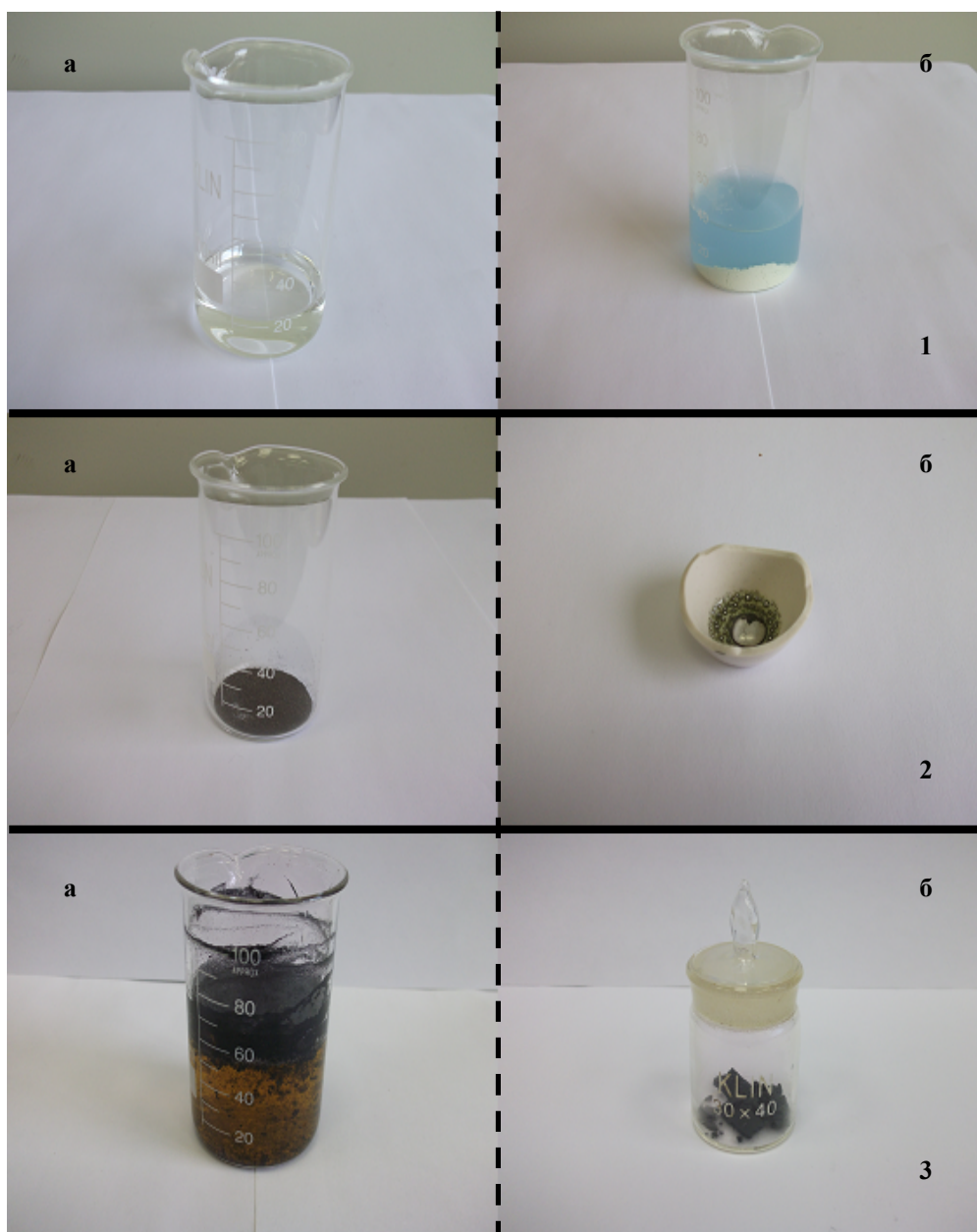
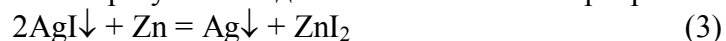
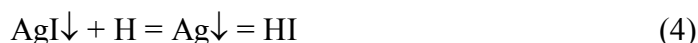


Рис. 1. Рекуперация аммиачного раствора, содержащего комплексные цианистые соединения цинка, кадмия и йодид анионы: 1а – исходный раствор, 1б – выпадение осадка йодистого серебра, 2а – получение порошкообразного металлического серебра, 2б – получение слитка серебра, 3а – окисление йодид анионов пероксидом водорода в кислой среде, 3б – отделение свободного йода.

В результате реакции контактного вытеснения и восстановления водородом в момент выделения образуется осадок металлического серебра:





который отделяют фильтрованием или декантацией (рис 1, фото 2а). Осадок промывают дистиллированной водой и переплавляют в муфельной печи (рис 1, фото 2б).

Фильтрат, содержащий аммиакаты цинка, кадмия, йодид-ионы и остаток пероксида водорода смешивают с кислым сернокислым раствором, содержащим йодид-ионы, образующимся после восстановления йодида серебра металлическим цинком. Далее при поддержании кислой среды, с помощью введения необходимого количества раствора серной кислоты, порциями добавляют раствор пероксида водорода (рис 1, фото 3а). Твердый йод выделяется по уравнению реакции:



Выделившийся твердый йод декантируют, промывают и высушивают. После дополнительной очистки, например, возгонкой, твердый йод может служить готовым товарным продуктом (рис. 1, фото 3б).

Фильтрат после отделения йодид-анионов содержит токсичные катионы кадмия, которые должны быть отделены. Этот процесс можно осуществить с помощью обычного (безмембранного) электролиза, используя нерастворимый анод, например, платинированный титан. На катоде будет выделяться металлический кадмий с хорошим выходом по току, несмотря на наличие в растворе избытка серной кислоты.

После отделения кадмия также простым электролизом с использованием нерастворимого анода можно удалить катионы цинка. Для этого предварительно рН раствора увеличивают до слабокислых значений и поддерживают таким в течении всего электролиза, вводя в раствор необходимое количество раствора щелочи. После извлечения цинка, оставшийся раствор, содержащий практически только сульфат натрия, направляется на заводские очистные сооружения.

УДК 621.357.7

М.А. Воробьева, В.В. Кузнецов

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

ОСАЖДЕНИЕ КОРРОЗИОННО-СТОЙКОГО СПЛАВА CR-NI-MO ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

Described electrochemical obtaining alloy Cr-Ni-Mo, having on-vyshennoy corrosion resistance.

Описано электрохимическое получение сплава Cr-Ni-Mo, обладающего повышенной коррозионной стойкостью.

Согласно литературным данным [1], сплав Cr-Ni-Mo обладает повышенной коррозионной стойкостью. В работе предпринята попытка получе-