

## СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АФФИНИРОВАННОГО СЕРЕБРА

В лабораторных условиях разработана технология получения аффинированного серебра с использованием процесса электроэкстракции серебра из азотно-кислого электролита. Внедрение технологии позволит улучшить условия труда в производственном помещении серебряной установки, сократить количество оборотных серебросодержащих продуктов и увеличить производительность установки.

Technology of refined nickel production through silver electroextraction process was developed in laboratory. Introduction of this technology will allow improving labour conditions in silver plant production area, reducing quantity of silver-containing products to be recycled and increase plant output.

В 1997 г. в металлургическом цехе (МЦ) ЗФ ОАО «ГМК «Норильский никель» («НН») внедрена технология получения аффинированного Ag из AgCl, основанная на классическом способе электрорафинирования анодного Ag.

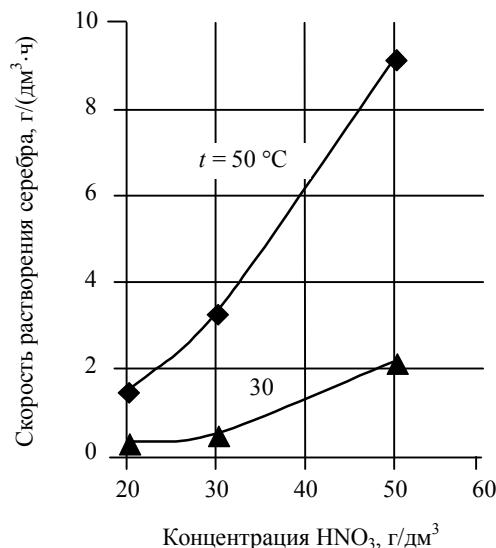
Недостатком технологии является использование процесса плавки, сопровождающейся образованием газа и пыли и характеризующейся высокой долей ручного труда и значительным оборотом серебросодержащих продуктов.

В настоящее время в лаборатории благородных металлов ГМОИЦ ЗФ ОАО «ГМК «НН» разработана технология получения аффинированного Ag с использованием процесса электроэкстракции Ag из азотно-кислого электролита. Насыщение электролита серебром при этом осуществляется за счет химического растворения серебряного порошка в отработанном электролите.

В процессе электроэкстракции Ag в электролите происходит наработка HNO<sub>3</sub>, что может привести к частичному растворению катодного Ag и снижению выхода по току. Поэтому задачей проводимых исследований являлось определение оптимальных параметров этих процессов.

Определение скорости растворения катодного Ag в зависимости от концентрации HNO<sub>3</sub> в электролите проводили в термостате

при температуре 30 и 50 °C. Катодное серебро и электролит с заданной концентрацией HNO<sub>3</sub> при отношении Т:Ж = 1:10 перемешивали в течение часа и по убыли массы катодного серебра рассчитывали скорость растворения. Полученные результаты (см. рисунок) показали, что при температуре электролита не более 30 °C и концентрации HNO<sub>3</sub> до 30 г/дм<sup>3</sup> скорость растворения катодного серебра достаточно низка – менее 0,5 г/(дм<sup>3</sup>·ч).



Зависимость скорости растворения катодного серебра от концентрации азотной кислоты в электролите при Т:Ж = 1:10

Проведенный расчет показал, что в этих условиях потери Ag за счет растворения могут достигать 5 %. Эти потери можно считать максимально возможными, так как они определены в условиях интенсивного перемешивания электролита и катодного серебра. На действующих в производстве ваннах они должны быть значительно меньше, так как в них нет принудительного перемешивания электролита, и наиболее длительное время осажденное серебро находится в контакте с обратным электролитом, который поступает в нижнюю часть электролизной ванны охлажденным и с низким содержанием азотной кислоты.

Исследования по определению зависимости выхода Ag по току от содержания HNO<sub>3</sub> в электролите проводили на лабораторной электролизной ванне при плотности тока 900 A/m<sup>2</sup>. В качестве нерастворимых анодов использовали платинированный титан, в качестве катодов – нержавеющую сталь. В процессе электролиза кроме осаждения Ag на катоде происходит образование большого количества темного кристаллического осадка на аноде. Рентгенофазовый анализ пробы анодного осадка показал, что он состоит из оксида серебра AgO и соединения Ag<sub>7</sub>O<sub>8</sub>NO<sub>3</sub>. Катодный и анодный осадки смешивались на дне ванны, и разделить их не представлялось возможным. Поэтому для определения выхода по току измеряли общее количество образующегося осадка, затем его прокаливали при температуре 500 °C для получения металлического Ag и, исходя из его массы, рассчитывали суммарный выход по току. Полученные результаты (см. таблицу) показали, что выход по току в процессе электроосаждения Ag

значительно превышает 100 % во всем исследованном диапазоне концентраций HNO<sub>3</sub> в электролите. Зависимости выхода Ag по току от концентрации HNO<sub>3</sub> в электролите не наблюдалось.

Способность Ag осаждаться одновременно на катоде и аноде позволяет свести к минимуму процесс анодного окисления кислорода, который сопровождается выделением газообразного O<sub>2</sub> и образованием аэрозоли над поверхностью электролита.

Для укрепления электролита был использован процесс, применяющийся при получении исходного электролита на серебряной установке металлургического цеха, в котором окисление Ag осуществляется H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, а HNO<sub>3</sub> расходуется только на образование нитрата Ag. Это позволяет проводить растворение Ag в азотно-кислом электролите без образования оксидов азота: 2Ag + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 2HNO<sub>3</sub> → 2AgNO<sub>3</sub> + 2H<sub>2</sub>O.

Определение оптимальных условий процесса растворения порошка серебра в отработанном электролите преследовало следующие цели: свести к минимуму переход в электролит примесей, содержащихся в порошке серебра и при этом достичь высокой скорости растворения порошка серебра. Выбранные условия растворения позволили получить электролит с очень низким содержанием примесей, г/дм<sup>3</sup>: Pt < 0,001, Pd < 0,001, Cu 0,1-0,2, Ni 0,05-0,1, Te < 0,001, Pb < 0,01, Fe, Bi < 0,0001, что позволяет исключить из технологии операцию очистки оборотного электролита.

Скорость растворения Ag порошка была достаточно высокой, процесс растворения при оптимальных условиях осуществляли в течение 15-20 мин. Выход не-

**Влияние концентрации азотной кислоты в электролите на выход по току**

Номер опыта	Концентрация HNO <sub>3</sub> в электролите, г/дм <sup>3</sup>	Масса осадка серебра, г	Масса серебра после прокалки, г	Масса катодной меди, г	Выход по току, %
1	15	8,6210	7,96	1,6068	145,4
2	25	9,4076	8,681	1,5646	162,86
3	35	9,0684	8,422	1,6580	149,15

растворимого осадка определялся количеством содержащегося в нем AgCl и составлял 5-10 %, его целесообразно направлять на операцию очистки исходного AgCl. Степень растворения металлического серебра 95-99 %.

Укрупненные опыты по электроосаждению Ag из азотно-кислого электролита с его многократным оборотом показали, что увеличение количества оборотов приводит только к накоплению небольшого количества меди – в среднем 50 мг/дм<sup>3</sup> за один цикл. Содержание других регламентируемых примесей не превышало 5 мг/дм<sup>3</sup>. Вы-

ход Ag по току составил 169 %. Полученное Ag по содержанию всех определяемых примесей соответствует требованиям ТУ 1752-011-44577806-2001 для марки СрЧ-1г.

Таким образом, результаты проведенных исследований показали, что разработанный способ электрорафинирования серебра позволит увеличить производительность установки получения аффинированного серебра, уменьшить количество оборотных серебросодержащих продуктов, а также улучшить условия труда в производственном помещении серебряной установки.