

БЕЗРЕАГЕНТНОЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАЗРУШЕНИЕ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ СЕРЕБРА

© 2007 М. Д. Веденяпина, Ю. Н. Еремичева, В. П. Паутов, А. А. Веденяпин

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва

Поступила в редакцию 19.01.07

Исследована возможность электрохимической окислительной деструкции коллоидного раствора желатин-серебро. Показано, что свежее полученный раствор может быть с высокой эффективностью окислен на платине или ОРТА с выделением осадка, содержащего до 99% серебра, находящегося в исходном растворе. Состаренный коллоидный раствор не подвергается окислению. Серебро из такого раствора может быть выделено методом электрокоагуляции.

ВВЕДЕНИЕ

Проблема разрушения коллоидных растворов серебра, образующихся в производстве фотобумаг, и выделение драгметалла из них представляет собой важную практическую задачу. Обычно на эти цели в производстве расходуется значительное количество реагентов и тепла. В настоящей работе была сделана попытка осаждения серебра из коллоидных производственных промывных стоков, используя электрохимический метод.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованию подвергали растворы, содержащие эмульгированное серебро, соединения серебра и желатина. Исследовалось два вида стоков: взятые непосредственно из цеха по производству фотобумаг (А) и взятые из отстойника после нахождения в нем в течение месяца (Б). Содержание серебра в стоках составляло 21.5 (А) и 6.5 (Б) мг/л. Выделение серебра проводили в двухэлектродной ячейке с рабочим объемом 100 мл с катодом из нержавеющей стали и анодом из стали Ст-31, платины и ОРТА.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что серебро может быть выделено из желатиновой фотографической эмульсии путем взаимодействия с протеологическими добавками, например, биопазы в щелочной среде [1]. Разрушить коллоидный раствор и добиться осаждения металла можно также химическим окислением [2]. В связи с этим была сделана попытка анодного окисления раствора желатина с выделением Ag в осадок. Окисление раствора А проводили в ячейке

с ОРТА. Для улучшения электропроводности в 1 л раствора было добавлено 5 мл 1 N H₂SO₄. По ходу опыта ток возрастал до 0.25 А (рис. 1). После 60 минут электролиза раствор стал прозрачным, а на дне ячейки собрался осадок, в расчете 50 мг/л раствора. Содержание Ag в растворе при этом упало до 0.19 мг/л, что отвечает выделению 99% драгметалла. Весь выделившийся Ag находился в осадке.

Уменьшение объема H₂SO₄, добавляемого к рабочему раствору, до 2 мл на 1 л раствора привело к снижению тока электролиза (рис. 1). Анализ раствора после 90 минут электролиза показал, что содержание в нем Ag упало до 0.14 мг/л. Здесь также практически все серебро перешло в осадок, однако масса осадка в этом опыте возросла до 100 мг.

Близкие результаты были получены при использовании Pt анода: масса осадка здесь состав-

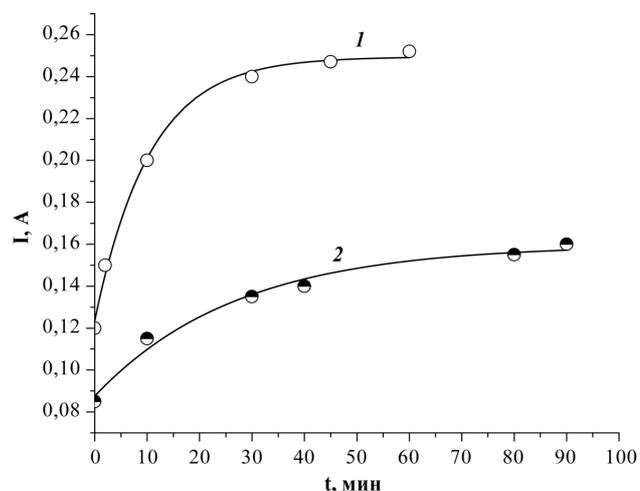


Рис. 1. Изменение силы тока в течение анодного окисления коллоидного раствора А. Добавка H₂SO₄ 0.5 (1) и 0.25 (2) мл.

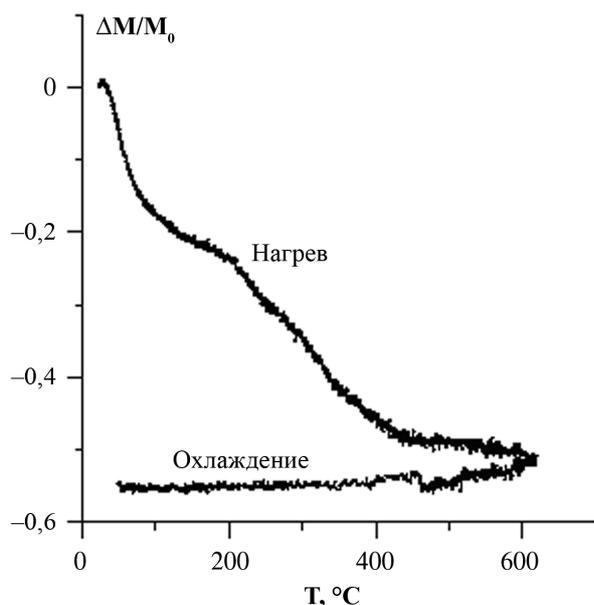
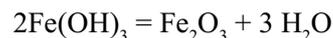


Рис. 2. Термогравиметрический анализ осадка, образующегося при электрохимической обработке раствора Б.

ляла 50—150 мг, включая в себя до 99% Ag, находящегося первоначально в растворе.

Таким образом, приведенные экспериментальные данные показывают, что коллоидный раствор желатин — серебро может быть разрушен не только путем его химического окисления, но и окислением на аноде. При этом практически все количество серебра захватывается образующимся осадком.

Электроокисление второго вида стоков, выдержанных в отстойнике (Б), показало, что платиновый анод и ОРТА не способны к их эффективному окислению. Выделение Ag происходило только при применении анодов из стали Ст-31. В ходе электроокисления происходило интенсивное растворение стального анода, осаждение серебра на катоде и образование черного осадка. В опытах с анодом площадью 20 см² и током 0.3 А за 60 минут образовалось в расчете на 1 л 100—110 мг осадка, состоящего в основном из гидроксида железа. Остаточное содержание Ag в растворе при этом составляло 0.22—0.53 мг/л. Таким образом, из обрабатываемого раствора выделено было 92—96 % драгметалла. Химический анализ показал, что масса выделившегося серебра распределялась между катодным осадком и шламом в отношении от 10 : 1 до 5 : 1. Собранный шлам был прокален в термогравиметрической установке до 600 °С. Было найдено, что шлам ступенчато теряет вес, и при 450 °С убыль веса составляет 50% (рис.2). Такая потеря веса отвечает реакции



и соответствует сделанному выше выводу, что исследуемый осадок состоит в основном из гидроксида железа. Обработкой шлама азотной кислотой удастся перевести Ag в раствор и доосадить его на катод.

Таким образом, найдено, что свойства коллоидного раствора желатин — серебро сильно зависят от времени его старения. Свежий раствор может быть эффективно окислен с выделением практически всего серебра в осадок, а состаренный раствор не подвержен анодному окислению. Ag из него может быть выделено только в процессе электрокоагуляции в основном в виде катодного осадка.

На основании полученных лабораторных данных были произведены ориентировочные расчеты параметров рабочего электролизера объемом 1 м³ (табл. 1). Затраты электроэнергии на очистку стоков

Таблица 1

Параметры электролизера с анодами из ОРТА и платинированного титана

Наименование параметра	Значение параметра
Плотность тока, А/дм ²	2
Объемная плотность тока А/дм ³	2
Рабочий объем электролизера, м ³	1
Общая площадь анодов, м ²	10
Габариты анодов, м × м	1 x 1
Количество анодов	5
Количество катодов	6
Материал анодов	Платинированный титан, ОРТА
Материал катодов	Нержавеющая сталь
Толщина покрытия анодов платиной, мкм	3
Общий вес платины в анодах, г	630
Рабочий ресурс, лет	10
Расход электроэнергии на 1 м ³ стока, кВт-час	8

А в условиях непрерывного повышения общей силы тока в электролизере периодического действия определялись интегрированием площадей, лежащих под зависимостью тока от времени (см. рис. 1). Было найдено, что потребляемая мощность для очистки 1 м³. стока составляет 6.8—7.4 кВт-часа при остаточной концентрации серебра 0.14—0.21 мг/л.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Способ извлечения серебра из растворов // Пат. 3 982934 США, С22В 11/00, 1984.
2. Габисония Л.В., Тушарашвили Р.Г. // Изв. АН Грузии. Сер. Химия. 2003. Т. 29. 319.