

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



URZĄD
PATENTOWY
RP

OPIS PATENTOWY

153 647

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 87 09 25 /P. 267928/

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 89 04 03

Opis patentowy opublikowano: 1991 10 31

Int. Cl.⁵ C22B 7/00
C25C 1/20

CZYTELNIA
OGÓLNA

Twórcy wynalazku: Jerzy Sędzimir, Irena Harańczyk, Zdzisława Bogacz

Uprawniony z patentu: Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica,
Kraków /Polska/

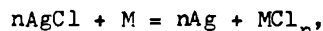
SPOSÓB ODZYSKIWANIA SREBRA Z ODPADOWYCH ROZTWORÓW ZAWIERAJĄCYCH ZWIĄZKI SREBRA

Przedmiotem wynalazku jest sposób odzyskiwania srebra z odpadowych roztworów zawierających związki srebra.

W procesie elektrorafinacji srebra, galwanicznego nakładania powłok srebrnych, produkcji i obróbki materiałów fotograficznych zawierających związki srebra powstają roztwory odpadowe, w których stężenie srebra wynosi od kilku do kilkunastu gramów na litr. Ze względu na wysoką wartość konieczny jest odzysk srebra z tych roztworów.

Znany sposób odzyskiwania srebra, w przypadku niezbyt stężonych roztworów, zawierających oprócz srebra sole innych metali polega na wytrącaniu chlorku srebra. Otrzymany osad poddaje się redukcji działaniem bezpośrednio kontaktującego się z nim mniej szlachetnego metalu, na przykład Al, Zn w obecności kwasu solnego. Innym znanym sposobem jest redukcja AgCl, w silnie zasadowych roztworach działaniem formaliny, mrówczanu sodu lub perhydrolu w podwyższonych temperaturach 333 - 353 K.

Na skalę przemysłową stosuje się przeważnie metodę bezpośredniej kontaktowej redukcji chlorku srebra w silnie kwaśnych roztworach kwasu solnego, działaniem rozdrobnionych odpadów cynku lub aluminium /wiórki, granulki, ścinki, blachy/. Przebiega wówczas reakcja:



M - cynk lub aluminium

w wyniku której metal reduktora przechodzi do roztworu a srebro wydziela się w postaci metalicznej. Dalszy etap procesu polega na przetopieniu produktu redukcji, często w obecności sody i boraksu. W ten sposób otrzymane srebro zawiera zawsze znaczne ilości domieszek i jest zazwyczaj zwracane do elektrochemicznej rafinacji.

Wadą dotychczasowego rozwiązania jest to, że w silnie kwaśnych roztworach, stosowanych

w metodzie bezpośredniej redukcji chlorku srebra, równoległe z tym procesem przebiega reakcja kwasowego roztwarzania metalu reduktora. Zazwyczaj większość metalu reduktora zostaje zużyta w bezproduktywnym procesie kwasowego roztwarzania. Przebieg tego procesu jest bardzo burzliwy. Wynikiem gwałtownego wydzielania się dużych ilości wodoru jest rozpylanie kropeł roztworu i powstanie toksycznej mgły. Ciepło wydzielające się podczas egzotermicznie przebiegających reakcji powoduje nagrzewanie się roztworu, którego temperatura w zależności od stężenia kwasu i innych czynników, może osiągnąć 340 - 360 K.

Silne parowanie roztworu kwasu oraz powstająca w wyniku intensywnego wydzielania się wodoru mgła rozpylonych kropełek elektrolitu stanowi zagrożenie warunków bezpiecznej pracy. Ponadto, w przypadku gdy proces redukcji prowadzony jest w tym samym pomieszczeniu co główny proces technologiczny istnieje niebezpieczeństwo zanieczyszczenia roztworów jonami chlorkowymi. Jednocześnie w dotychczas stosowanym procesie bezpośredniej redukcji chlorku srebra brak jest wskaźnika zakończenia redukcji. Badania prowadzone w warunkach przemysłowych wykazały, że uzyskany produkt reakcji, który powinien być czystym srebrem, zawiera od 10 do około 30 % niezredukowanego chlorku srebra, niekiedy znaczne ilości nieprzereagowanego metalu redukującego oraz produktów hydrolizy soli tego metalu. Te ostatnie pojawiają się, gdy w wyniku niekontrolowanego zużycia kwasu pH roztworu nadmiernie wzrośnie. Podczas przetwarzania produktu redukcji znaczna część zawartego w nim chlorku srebra przechodzi do atmosfery i jest tracona.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu odzyskiwania srebra z odpadowych roztworów zawierających związki srebra, pozwalającego na dokładne uchwycenie momentu zakończenia procesu redukcji chlorku srebra oraz na związane z tym otrzymanie srebra o wysokiej czystości.

Istotą wynalazku jest to, że proces elektrochemicznej redukcji chlorku srebra przeprowadza się w ogniwie, w którym osad chlorku srebra kontaktuje się z katodą wykonaną z materiału nie biorącego bezpośredniego udziału w reakcji elektrodowej, będącego przewodnikiem elektronowym. Najkorzystniejszym jest wykonanie katody ze srebra, można ją wykonać również z innych metali szlachetnych lub z grafitu. Anodę stanowi metal bardziej elektroujemny od srebra, natomiast jako elektrolit stosuje się roztwór dowolnego kwasu lub soli, które nie tworzą trudno rozpuszczalnych osadów z jonami metalu reduktora.

Moment zakończenia redukcji chlorku srebra określa się na podstawie skokowego spadku natężenia prądu w obwodzie ognia lub na podstawie skokowego spadku potencjału katody. Jako elektrolit stosuje się roztwór kwasu lub soli w zakresie stężeń 0,1 do 2,0 mola/l na przykład HCl, H₂SO₄, NaCl, Na₂SO₄. W razie potrzeby ewentualnie stosuje się diafragmę zapobiegającą przypadkowym bezpośrednim kontaktom zawiesiny AgCl z metalem redukującym lub osypywaniu się szlamu anodowego do produktu reakcji. Proces można prowadzić w zakresie temperatur 290 - 360 K. Stwierdzono dużą zależność szybkości procesu od stężenia, rodzaju elektrolitu i geometrii układu.

Sposób według wynalazku pozwala dokładnie uchwycić moment zakończenia procesu co umożliwia uzyskanie produktu redukcji wolnego od nieprzereagowanego chlorku srebra oraz od resztek nieprzereagowanego metalu reduktora oraz ograniczenie zużycia reduktora oraz kwasu do niezbędnego minimum.

Istotną korzyścią wynikającą ze zmniejszenia kwasowego roztwarzania metalu reduktora jest uniknięcie tworzenia się toksycznej mgły kropełek elektrolitu rozpylanych przez wydzielający się wodór.

P r z y k ł a d I. Srebro odzyskuje się z roztworów azotanowych zawierających 1-5 g Ag⁺ na litr. Wprowadza się do niego 0,1 molowy roztwór HCl lub NaCl, stosując 5 - 10 % nadmiar stechiometryczny. Wytrącony chlorek srebra oddziela się od roztworu przez dekantację i poddaje redukcji. Proces redukcji przeprowadza się w ogniwie, w którym katodą jest elektroda srebrna, na której umieszcza się chlorek srebra. Jako anodę stosuje się Al. Redukcję prowadzi się w temperaturze 293 K w obecności 0,1 molowego roztworu HCl lub w obecności 2,0 molowego roztworu HCl. Średnia szybkość redukcji wynosi odpowiednio 0,51 kg

AgCl/m^2 godz. w przypadku 0,1 molowego roztworu HCl , zaś $1,89 \text{ kg AgCl}/\text{m}^2$ godz w przypadku zastosowania 2,0 molowego roztworu HCl . Po zakończeniu redukcji natężenie prądu związanego z kwasową korozją metalu anody, wynosiło kilka procent natężenia prądu redukcji AgCl , zależnego od geometrii układu. Sygnałem zakończenia redukcji był również spadek potencjału katody o około 700 mV. Po zakończeniu procesu katodę wyjmuje się i spłukuje odzyskane srebro.

P r z y k ł a d II. Srebro odzyskuje się z roztworów jak w przykładzie I, proces redukcji prowadzi się w ogniwie, przy czym jako elektrolit stosuje się 0,1 molowy roztwór chlorku sodowego lub 2,0 molowy roztwór chlorku sodowego, uzyskując średnią szybkość redukcji odpowiednio: $0,17 \text{ kg AgCl}/\text{m}^2$ godz. i $0,89 \text{ kg AgCl}/\text{m}^2$ godz. Po zakończeniu redukcji natężenie prądu wynosiło dziesiątą część procentu natężenia prądu redukcji AgCl , zależnego od geometrii układu. Sygnałem zakończenia redukcji był również spadek potencjału katody o około 500 mV. Po zakończeniu procesu odzyskane srebro spłukuje się z katody.

P r z y k ł a d III. Srebro odzyskuje się z roztworów jak w przykładach I i II, przy czym redukcję chlorku srebra przeprowadza się w ogniwie, w którym katodą kontaktującą się z chlorkiem srebra jest płytka grafitowa. Jako anodę stosuje się Al . Redukcję przeprowadza się w temperaturze 290 K w obecności 1,2 molowego roztworu HCl . Średnia szybkość redukcji, liczona względem powierzchni płytki grafitowej kontaktującej się z AgCl , wynosiła $0,65 \text{ kg AgCl}/\text{m}^2$ godz. Zakończenie redukcji sygnalizowane jest spadkiem natężenia prądu o 70 % w porównaniu z natężeniem prądu redukcji AgCl oraz spadkiem potencjału katody o ponad 500 mV. Po zakończeniu procesu redukcji katodę wyjmuje się i spłukuje odzyskane srebro.

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

Sposób odzyskiwania srebra z odpadowych roztworów zawierających związki srebra polegający na wytrąceniu chlorku srebra, a następnie elektrochemicznej redukcji chlorku srebra, z n a m i e n n y t y m, że proces elektrochemicznej redukcji chlorku srebra przeprowadza się w ogniwie, w którym osad chlorku srebra kontaktuje się z katodą wykonaną z materiału nie biorącego bezpośredniego udziału w reakcji elektrodowej, najkorzystniej ze srebra, a anodę stanowi metal bardziej elektroujemny od srebra, natomiast jako elektrolit stosuje się roztwór dowolnego kwasu lub soli, które nie tworzą trudnorozpuszczalnych osadów z jonami metalu reduktora, a moment zakończenia redukcji chlorku srebra określa się na podstawie skokowego spadku natężenia prądu w obwodzie ogniwa lub na podstawie skokowego spadku potencjału katody.