

Т.В. Перекупко, О.О. Мудрий  
Національний університет "Львівська політехніка",  
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

## ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА ПРОЦЕС КОНТАКТНОГО ОСАДЖЕННЯ СРІБЛА НА МАГНІЄВІЙ СТРУЖЦІ

© Перекупко Т.В., Мудрий О.О., 2009

Досліджено процес контактного осадження срібла на магнієвій стружці з 0,1 М водного розчину срібла нітрату в температурних межах 293...323 К. Доведено, що виділення срібла в цих умовах відбувається в дифузійній області. Визначено основні кінетичні показники цього процесу, а саме: константи швидкості, температурний коефіцієнт, енергію активації.

**In this paper the process of contact deposition of silver onto magnesium scobs from in 0.1 M water solution of silver within the temperature limits 293...313 K has been investigated. It is proved, that process of cementation of silver in such condition has character of forced diffusion. The basic kinetic indices of this process such as the rate constants, the temperature coefficient and the activation energy are determined.**

В останні десятиліття виникла гостра потреба повторного залучення важких та дорогоцінних металів у виробництво. Існуючі методи перероблення вторинної сировини (брухту) не можуть задовільнити потреби сучасного виробництва у зв'язку із значними економічними витратами, а саме: енергоємністю і складністю апаратного оформлення. З огляду на це більш прийнятними є гідрометалургійні методи, одним з яких є розчинення брухту дорогоцінних металів, в тому числі срібла, у нітратній кислоті з одержанням розчинів срібла нітрату [1].

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Відомо [2, 3], що контактне осадження (цементация) як спосіб виділення потрібного металу з його розчину порівняно з іншими відомими способами має істотні переваги, до яких належать можливість одержання металу у вигляді порошку, низькі енергетичні витрати, простота апаратного оформлення, висока чистота і вихід кінцевого продукту. В останніх дослідженнях [4–6] як метал-цементатор все частіше використовується магній, оскільки він хімічно стійкий за невисоких температур у воді та лужних розчинах, а також має високу активність, що дає змогу витіснити менш активні метали з їхніх розчинів.

**Постановка проблеми.** З метою розроблення технологічного режиму контактного осадження срібла з вторинного розчину срібла нітрату необхідно дослідити вплив температури на технологічні показники цього процесу.

**Мета роботи.** Метою роботи є вивчення закономірностей вилучення срібла на магнії з розчинів срібла нітрату за різних температур.

Експериментальна частина. Контактне осадження срібла здійснювалося в термостатованому реакторі, оснащеному дволопатевою мішалкою, за таких сталих значень параметрів процесу: концентрація срібла нітрату в початковому розчині 0,1 М, швидкість обертання мішалки 215 об/хв, що відповідало значенню критерію Рейнольда  $Re_{\text{відц}} = 31900$ . Як метал-цементатор використовували магнієву стружку, оскільки вона значно дешевша, ніж вироби з магнію чи магнієвий скрап. Кількість стружки розраховували за таким рівнянням:



Проби розчину відбиралися за допомогою спеціального пробовідбірника, приєднаного до вакуум-насоса і оснащеного щільним фільтром Шотта (пористість 40), який запобігав проникненню дисперсного цементованого срібла у пробу. Вміст іонів  $\text{Ag}^+$  у розчині визначали методом титрування розчином ртуті нітрату надлишку титрованого розчину натрію хлориду, доданого до проби [7], а  $\text{Mg}^{2+}$  – комплексометричним титруванням [8].

**Результати досліджень та їх обговорення.** Зміна концентрації іонів  $\text{Ag}^+$  в розчині в часі за різних температур показана на рис. 1.

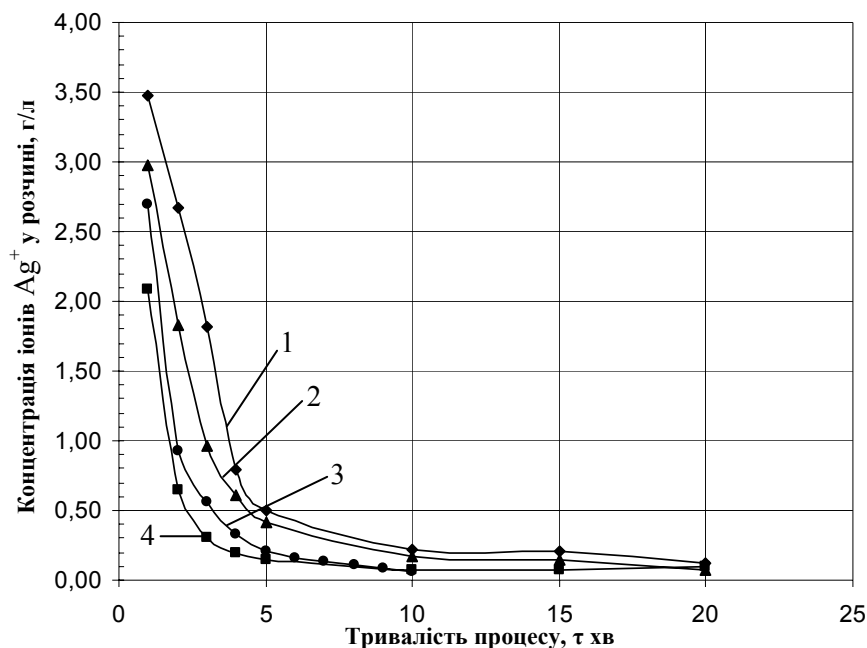


Рис.1. Кінетичні криві вилучення срібла з 0,1 М розчину  $\text{AgNO}_3$  магнієм за різних температур, К :  
1 – 293, 2 – 303, 3 – 313, 4 – 323

Як бачимо, підвищення температури різко пришвидшує процес. Інтенсивне виділення срібла відбувається протягом перших 5 хвилин, а кінетичні криві мають характерний перегин для гетерогенних реакцій. Збільшення тривалості процесу понад 10 хвилин практично не змінює ступеня виділення  $\text{Ag}^+$  з розчину, що досягає 98,90–99,35% (таблиця).

#### Вплив температури на технологічні показники вилучення срібла з 0,1 М розчину срібла нітрату

Температура, К	Тривалість, хв	Концентрація $\text{Ag}^+$ в розчині, екв/л	Кількість вилученого $\text{Ag}^+$ , екв/л	Кількість $\text{Mg}^{2+}$ в розчині, екв/л	Поверхня магнієвої стружки, $\text{м}^2$	Ступінь вилучення $\text{Ag}^+$ , %	Константа швидкості k, $1/(\text{м}^2 \cdot \text{хв})$
1	2	3	4	5	6	7	8
298	1	0,0322	0,0678	0,0415	0,0437	67,80	16,844
	2	0,0248	0,0752	0,0511	0,0428	75,23	11,955
	3	0,0168	0,0832	0,0531	0,0426	83,20	11,449
	4	0,0074	0,0926	0,0540	0,0425	92,60	14,825
	5	0,0046	0,0954	0,0540	0,0425	95,40	-
	10	0,0020	0,0980	0,0540	0,0425	98,00	-
	15	0,0019	0,0981	0,0540	0,0425	98,10	-
	20	0,0011	0,0989	0,0540	0,0425	98,90	-

1	2	3	4	5	6	7	
						k <sub>ср</sub> = 13,768	
303	1	0,0276	0,0724	0,0423	0,0436	72,40	15,801
	2	0,0170	0,0830	0,0558	0,0424	83,00	14,418
	3	0,0089	0,0911	0,0654	0,0414	91,10	16,009
	4	0,0056	0,0944	0,0798	0,0401	94,40	16,398
	5	0,0039	0,0961	0,0847	0,0396	96,10	-
	10	0,0016	0,0984	0,1039	0,0378	98,40	-
	15	0,0014	0,0986	0,1270	0,0356	98,60	-
	20	0,0007	0,0993	0,1328	0,0350	99,30	-
						k <sub>ср</sub> = 15,657	
313	1	0,0272	0,0728	0,0654	0,0414	75,00	17,459
	2	0,0086	0,0914	0,0770	0,0400	91,40	23,449
	3	0,0063	0,0958	0,1424	0,0341	94,80	24,506
	4	0,0030	0,0970	0,1481	0,0336	97,00	24,631
	5	0,0019	0,0981	0,1539	0,0330	98,10	-
	6	0,0015	0,0985	0,1558	0,0328	98,50	-
	7	0,0013	0,0987	0,1558	0,0328	98,75	-
	8	0,0010	0,0990	0,1616	0,0323	99,00	-
						k <sub>ср</sub> = 22,511	
323	1	0,0193	0,0807	0,0712	0,0409	80,60	21,243
	2	0,0060	0,0940	0,0885	0,0392	94,00	27,420
	3	0,0029	0,0971	0,1154	0,0367	97,13	28,185
	4	0,0018	0,0982	0,1193	0,0363	98,20	26,765
	5	0,0014	0,0986	0,1212	0,0361	98,65	-
	10	0,0007	0,0994	0,1405	0,0343	99,35	-
	15	0,0007	0,0993	0,1674	0,0317	99,35	-
	20	0,0007	0,0993	0,1924	0,0293	99,35	-
						k <sub>ср</sub> = 25,903	

Дані, наведені в таблиці, свідчать про те, що за низьких температур (293–303 К) та в перші хвилини процесу за підвищених температур (313–323 К) еквівалентна кількість іонів Mg<sup>2+</sup> у розчині значно менша, ніж кількість вилученого срібла. Це дає змогу зробити припущення про відновлення іонів Mg<sup>2+</sup> воднем, який утворюється в процесі контактного виділення срібла, за такими електрохімічними процесами:



Перебігом реакції (4) можна пояснити те, що процес практично повного вилучення срібла в наших дослідженнях здійснюється за стехіометричної норми магнію, незважаючи на його витрату на побічну реакцію (3). Побічна реакція відновлення Mg<sup>2+</sup> (4) має і негативні наслідки, оскільки одержаний порошок срібла потребуватиме додаткових технологічних операцій для його очищення, зокрема, оброблення розчином оцтової кислоти для розчинення домішок дрібнодисперсного магнію в ньому.

Одержані експериментальні дані обробляли за відомим рівнянням першого порядку:

$$\frac{dC}{dt} = k \cdot S \cdot (C - C_s), \quad (5)$$

яке внаслідок інтегрування за умови відомого значення площі контакту S набуває вигляду

$$\ln \frac{(C_o - C_s)}{(C - C_s)} = K \cdot S \cdot \tau, \quad (6)$$

де C<sub>o</sub> – початкова концентрація Ag<sup>+</sup> в розчині; C – концентрація Ag<sup>+</sup> в розчині в момент часу τ; C<sub>s</sub> – рівноважна концентрація Ag<sup>+</sup>; S – площа поверхні металу-цементатора; K – константа швидкості реакції.

Як видно з рис.2, одержані графічні залежності зміни величини  $\ln \frac{(C_o - C_s)}{(C - C_s)}$  в часі  $\tau$  є прямими, що свідчить про перебіг процесу цементації срібного порошку в дифузійній області. Підтвердженням цього є розраховане за рівнянням Арреніуса середнє значення енергії активації процесу, яка становить 19,54 кДж/кмоль, і середнє значення температурного коефіцієнта, що дорівнює 1,29.

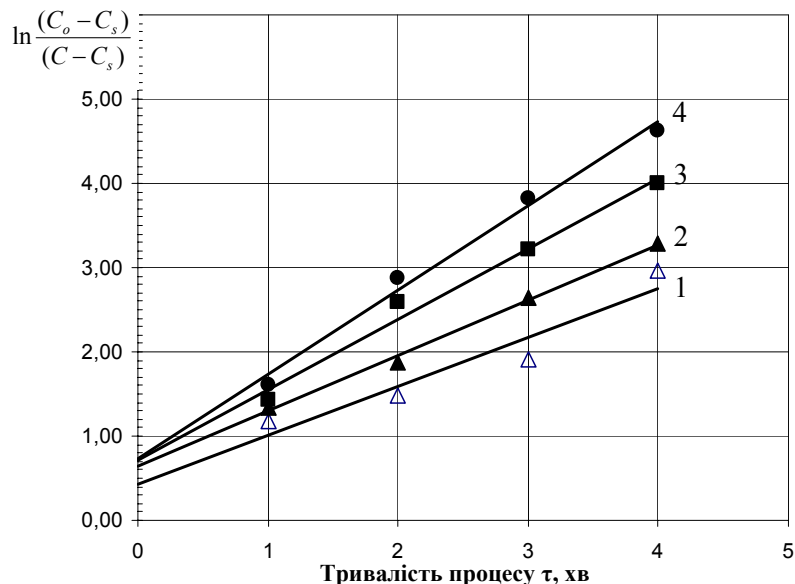


Рис. 2. Зміна величини  $\ln \frac{(C_o - C_s)}{(C - C_s)}$  в часі  $\tau$  за різних температур, К: 1 – 298, 2 – 303, 3 – 313, 4 – 323

**Висновки.** 1. Дослідження контактного осадження срібла на магнії з розчину срібла нітрату в температурному інтервалі 293–323 К дали змогу визначити оптимальну температуру процесу, яка становить 313 К, та необхідну тривалість вилучення – 10–15 хв.

2. Процес контактного осадження срібла відбувається в дифузійній області.

3. Ступінь вилучення срібла в оптимальних умовах здійснення процесу досягає 99,0 %.

4. У процесі контактного осадження срібла відбувається реакція відновлення іонів  $Mg^{2+}$  воднем, що дає змогу використовувати стехіометричну норму магнієвої стружки для практично повного вилучення іонів  $Ag^+$  з розчину.

1. Bayrachniy B.I., Lyashok L., Orekhova T.V., Gorovaya T.N. Recovery of argentiferous recyclable material // J. of Kharkiv Polytechnic Institute. – 2008, № 16. – P. 12–15. 2. Кунтий О.І. Електрохімія та морфологія дисперсних металів: Монографія. – Львів: Видавництво Нац. ун-ту «Львівська політехніка», 2008. – 208 с. 3. G. Viramontes, M.M. Noyola, A.L. Valdivieso Fundamental considerations on the mechanisms of silver cementation onto zinc particles in the Merrill-Crowe process // Journal of Colloid and Interface Science. – 2005. – №282. – P. 408–414. 4. Кунтий О.І., Зозуля Г.І., Курилець О.Г. Цементация серебра магнием в цианидных растворах // Журнал прикладной химии. – 2007. – №2. – С. 191–194. 5. Патент України № 200607661 А від 10.07.06. Бюл. № 24788-І. Спосіб одержання металів з розчинів вилуговуванням (О.І. Кунтий, Г.І. Зозуля, О.Г. Курилець, О.О. Мудрий). 6. Перекупко Т.В, Кунтий О.І., Масик О.Б. Дослідження впливу температури на кінетику контактного осадження нікелю магнієм // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". – 2004. – №497. – С.10–13. 7. Шарло Г. Методы аналитической химии: Количественный анализ неорганических соединений / Пер. с франц. В 2-х. ч. – Ч2. – М.: Химия, 1969. – С. 1004 – 1011. 8. Унифицированные методы анализа вод / Под ред. проф. Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1973. – С. 242–244.