

## Электрохимический способ переработки золотосодержащих бинарных сплавов, применяемых в стоматологическом производстве

*А.Ш. Зиядуллаев, Ш.А. Яхяев, Х.У.Касимов, У.А.Акбаров*

В металлургических производствах имеются отработанные кеки, шламы, хвосты и ломы, содержащие цветные и благородные металлы. Они являются техногенным сырьем для извлечения цветных и благородных металлов. Вовлечение в переработку такого металлосодержащего вторичного сырья (медный клинкер цинкового производства, лом свинца в аккумуляторном производстве, лом аффинажных ювелирных заводов) – потенциальный источник дополнительного наращивания мощности производства цветных и драгоценных (благородных) металлов. Разработка технологии выделения цветных и других ценных компонентов из вторичного сырья является актуальной проблемой. Для разделения и селективного извлечения цветных металлов предпочтение отдается гидрометаллургическому методу, в частности, электрохимическому рафинированию.

Как известно, существует метод электрохимического рафинирования золота из солянокислых растворов [1], содержащих малое количество меди и других металлов. В отличие от этого существует сплавы, которые содержат большое количество меди, свинца, а содержание благородных металлов уменьшено. Поэтому необходимо разработать способ для переработки вторичного сырья с меньшим содержанием золота, т.е. его сплавов с серебром, медью и другими металлами.

Данная работа посвящена изучению кинетики анодного растворения двойных золотомедных, золотосеребряных, а также тройных сплавов (золото-серебро-медь) в хлоридных растворах и разработка рекомендаций по технологии аффинажа реальных отходов вторичных драгметаллов.

**МЕТОДИКА.** Порядок приготовления сплавов и проведение вольтамперных исследований описаны в работе [2]. Растворение сплавов проводили в двухкамерной электролизной ячейке. Электролизную ячейку, состоящую из двух отделений, заполняют раствором соляной кислоты. В одно отделение опускается анод (сплав), во второе – катод (медную пластину). Исследование анодного растворения сплавов проводили в зависимости потенциала растворения от плотности тока. Для проведения опытов были приготовлены растворы в составе 1-3М HCl в присутствии 0,3М NaCl. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно насыщенного каломельного электрода.

**Золотосеребряные сплавы (Au-Ag).** Анодное растворение черного золота в солянокислых растворах широко используется в технологии аффинажа благородных металлов по методу Вольвиля [1]. При этом одной из наиболее жестко контролируемых в анодах примесей является серебро (его содержание не должно превышать 12% вес.), поскольку в ходе растворения оно образует на аноде пленку нерастворимого хлорида серебра, осложняющую процесс аффинажа. Тем не менее, в последние годы в подлежащем переработке сырье растет доля сплавов (например, ювелирных, стоматологических и специальных сплавов) с более высоким содержанием серебра. Их переработка за счет добавления к богатому по золоту сырью не всегда возможна и поэтому изучение особенностей анодного растворения таких сплавов является актуальной задачей. Поскольку реальные низкопробные золотые сплавы являются сложными многокомпонентными системами, исследование целесообразно начать с более простых бинарных золотосеребряных сплавов.

Золотосеребряные сплавы (с содержанием серебра от 4 до 20 % вес.) в форме цилиндров диаметром около 1 мм готовили из навесок чистых (99,99 %) золота и серебра путем плавления под вакуумом в специальном графитовом контейнере и выдержки расплава в течение 3-5 часов. Полученные цилиндрические образцы сплавов в последующем запрессовывали в тефлоновую оболочку и использовали в стандартном

устройстве для механического обновления поверхности микроэлектродов [2]. Анодные поляризационные кривые, а также кривые спада тока при заданном перенапряжении регистрировали с помощью полярографа РА-3.

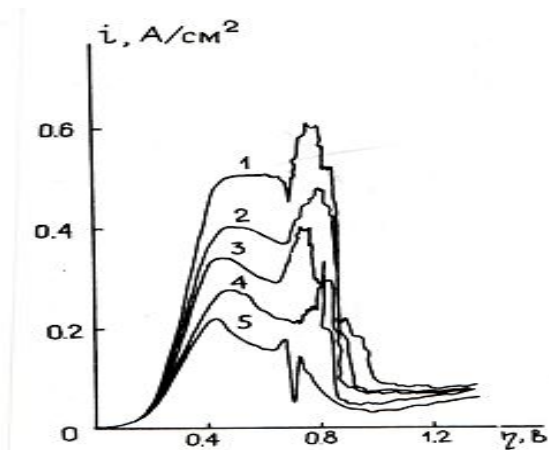


Рис.1. Анодные поляризационные кривые растворения чистого золота (1) и золотосеребряных сплавов с содержанием серебра, масс. % : 4 (2), (3), 16 (4), 20 (5). Состав раствора: 0,5 М НСl + 1,5М NaCl, скорость развертки потенциала 2 мВ/с, температура 25<sup>0</sup>С.

В отличие от этой картины, при анодном растворении золотосеребряных сплавов (рис.1, кривые 2-5) стационарной области активного растворения не наблюдается: при всех перенапряжениях со временем происходит постепенная пассивация анода образующейся пленкой хлорида серебра. Видно также, что эффекты пассивации проявляются тем сильнее, чем выше содержание серебра в сплаве.

При потенциостатическом включении анодный ток падает со временем (рис.2), причем его начальное значение и скорость спада зависят от перенапряжения, концентрации хлорид ионов в растворе и содержания серебра в сплаве.

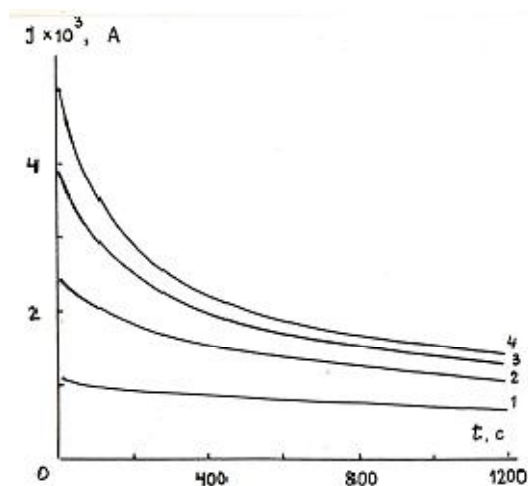


Рис.2. Потенциостатические кривые включения анодного растворения сплава с 4 % серебра при  $\eta = 500$  мВ в растворах с различной общей концентрацией хлорида (регулирувались добавлением NaCl, моль/л): 1 - 0,5; 2 - 1,0; 3 - 2,0; 4 - 3,0.

С ростом перенапряжения начальный ток и скорость спада повышаются, но начиная с  $\eta = 400 - 450$  мВ  $i, t$  - транзисты при разных  $\eta$  практически сливаются, отражая, по-видимому, выход на диффузионный режим растворения преобладающего компонента сплава. Количественные закономерности роста анодных пленок на металлах (в том числе форма  $i, t$  - кривых) рассматривались в ряде работ, но только для

чистых металлов [3]. В изучаемом нами случае необходимо дополнительно учесть, что хотя анодный ток тратится на растворение обоих компонентов, пассивирующий слой нерастворимого соединения образует только один из них.

Рассмотрим во времени процесс анодного растворения бинарного сплава, один из компонентов которого дает хорошо растворимое, а другой – нерастворимое соединение с анионом электролита. Исходя из общих физических представлений, на  $i, t$  – кривой можно ожидать наличия, по крайней мере, двух участков. Первый из них отражает динамику образования сплошной пленки AgCl из отдельных островков при постоянной толщине слоя, а второй – динамику утолщения уже сформировавшегося слоя.

Принимая, что анодный ток протекает на непокрытых пленкой участках поверхности, выразим связь между общей плотностью тока  $i$  и долей занятой пленкой поверхности  $S(t)$ ,

$$i = i_0 (1-S(t)), \quad (1)$$

где  $i_0$  – плотность тока на свободной от пленки поверхности. Разрастание анодной пленки может определяться разными причинами: например, локализацией процесса на периферии растущего островка пленки или же скоростью растворения пленкообразующего компонента. В последнем случае

$$\frac{dS}{dt} = \frac{M i_{Ag}}{FP\delta}, \quad (2)$$

где  $i_{Ag}$  - парциальная плотность тока по серебру,  $M$  - молекулярный вес хлорида серебра,  $P$  - его плотность,  $\delta$  - толщина пленки. Выразим парциальный ток через общий ток и выход по току для серебра  $VT_{Ag}$ , а также учтем, что при не очень высоких содержаниях серебра в сплаве

$$VT_{Ag} = \frac{z_1 a_{Ag}}{z_2}, \quad (3)$$

Здесь  $a_{Ag}$  - доля атомов серебра в сплаве,  $z_1, z_2$  - число электронов, необходимое для растворения соответственно серебра и золота. После подстановки (3) и (2) в (1) и интегрирования окончательно получим

$$i = i_0 \exp(-t/T), \quad (4)$$

где  $T = 3FP\delta / Mi_0 a_{Ag}$ .

Из уравнения (4) следует, что в рамках принятых допущений  $i, t$  - кривая включения на этапе формирования сплошной пленки AgCl линейризуется в координатах  $\lg i, t$ , причем наклон этой прямой пропорционален доле атомов серебра в сплаве.

Обработка начальных участков экспериментальных кривых включения показала, что при временах до  $\approx 100$  с действительно наблюдается экспоненциальный характер спада тока. Наклон этого участка линейно растет в зависимости от содержания серебра в сплаве (рис. 3), а при фиксированном составе сплава практически пропорционален концентрации хлорида в растворе. Последнее обусловлено диффузионным характером тока анодного растворения золота при данном перенапряжении учитывается в уравнении (4) величиной  $i_0$ .

Динамика роста сформированной пористой анодной пленки впервые рассмотрена Мюллером [4], полагавшим, что со временем увеличивается только толщина пленки, а ее свойства (число пор, их диаметр и т.д.) не меняются. Это приводит к росту со временем доли омических потерь в поровых жидких каналах пленки в суммарном перенапряжении и к снижению тока пропорционально  $1/\sqrt{t}$ . Другой подход к объяснению подобной зависимости тока от времени (за счет диффузии анионов через пленку), предложен Фляйшманном и Тирском [5]. Учитывая указанный выше характер зависимости тока анодного растворения золота от концентрация ионов Cl<sup>-</sup>, можно предположить, что в нашем случае имеет место именно второй вариант. Тогда анодная плотность тока будет определяться потоком диффузии ионов хлора через поры хлорида серебра, т.е.

$$i(t) = nFD \frac{c}{\delta(t)}, \quad (5)$$

где  $C$  - концентрация ионов  $Cl^-$  в растворе,  $D$  - их эффективный коэффициент диффузии через слой  $AgCl$ ,  $\delta(t)$  - толщина этого слоя.

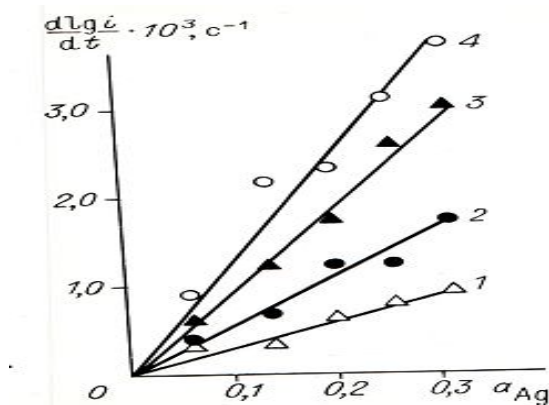


Рис.3. Зависимость наклона начального (полулогарифмического) участка  $i, t$  - кривой от атомной доли серебра в сплаве при разных концентрациях хлорида (моль/л): 1 - 0,5; 2 - 1,0; 3 - 2; 4 - 3; перенапряжения  $\eta = 500$  мВ.

Последнюю величину в соответствии с законом Фарадея выразим через парциальную плотность тока по серебру и учтем ее связь с общим током и долей атомов серебра в сплаве:

$$\delta(t) = \frac{aM}{3FD} \int_0^t i(t) dt, \quad (6)$$

Подставив (6) в (5) и решив полученное уравнение относительно  $i(t)$ , окончательно получим

$$i(t) = k \sqrt{c/a} \frac{1}{\sqrt{t}}, \quad (7) \quad \text{где } k = \sqrt{\frac{3F^2 DP}{2M}}.$$

Таким образом, рассматриваемая модель предсказывает линейризацию  $i, t$  - транзистов на этапе утолщения пленки в координатах  $i, 1/\sqrt{t}$ , причем наклон этих линейных участков должен быть пропорционален корню квадратному из концентрации ионов хлора в растворе и обратно пропорционален корню квадратному из концентрации серебра в сплаве.

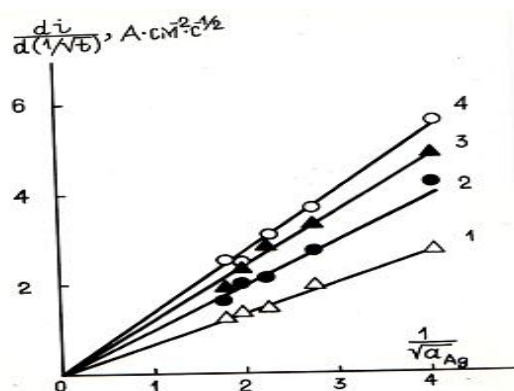


Рис. 4. Зависимость наклона второго (параболического) участка  $i, t$  - кривой от состава сплава при фиксированных концентрациях ионов хлора в растворе (моль/л): 1 - 0,5; 2 - 1,0; 3 - 2; 4 - 3; перенапряжения  $\eta = 500$  мВ.

На рис. 4 представлены зависимость от состава сплава величины наклона параболического участка кривой включения. В полном соответствии с уравнением (7),

наклон на стадии утолщения пленки хлорида серебра оказываются обратно пропорционален корню квадратному из атомной доли серебра в сплаве (при постоянном составе раствора) и прямо пропорционален корню квадратному из концентрации ионов  $Cl^-$  в растворе (при фиксированном составе сплава).

Таким образом, из полученных результатов следует, что кинетика анодного растворения золотосеребряных сплавов в хлоридных растворах может быть удовлетворительно описана существующими моделями образования сплошной пленки хлорида серебра и ее последующего утолщения, если в этих моделях вместо общей плотности тока учесть парциальный ток по серебру, а также его зависимость от состава сплава.

#### Список литературы

1. Wohlwill E. Uber Goldscheidung auf elektrochemischen Wege //Z. Elektrochimie. – 1898. - N 4. - S. 379-423.
2. Бек Р.Ю., Лаврова Т.А. Исследование кинетики электроосаждения золота и серебра из тиомочевины и роданистых электролитов. IV. Катодная поляризация при электроосаждении золота из тиомочевинных растворов // Изв. СО АН СССР. Сер.хим.наук. 1971. № 4, вып. 2. С.17-20.
3. Frankenthal R.P., Thompson D.E. The Anodic Behavior of Gold in Sulfuric Acid Solutions. Effect of chloride and Electrode potential // J. Electrochem. Soc. -1976.-V.123, N 6.-P. 799-803.
4. Muller H.J. Die Bedeckungstheorie der Passivitat der metalle.- Berlin; Verlag Chemie, 1933.
5. Fleischmann M., Thirsk H.R. The potentiostatic study of the growth of deposits on electrodes // Electrochim. Acta. - 1959. - V. 1, N 2-3. - P. 146-159.