

УДК 669.224

Гидрометаллургическая переработка технического бромида серебра

Н.М. Вострикова*, А.И. Рюмин

*Сибирский федеральный университет,
Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79¹*

Received 07.12.2012, received in revised form 14.12.2012, accepted 21.12.2012

Проверена возможность переработки технического бромида серебра гидрометаллургическими способами. Установлено, что лучшие показатели выщелачивания достигнуты при использовании растворов тиосульфата натрия и бинарной смеси: тиосульфат натрия – раствор аммиака. Хорошие результаты получены при двухстадийном выщелачивании серебра из отходов фотографической промышленности. Показана возможность перевода бромида серебра в металлическое состояние в результате осуществления процесса цементирования цинком и железом.

Ключевые слова: гидрометаллургический способ, бромид серебра, отходы фотографической промышленности.

Переход фотоиндустрии на цифровую фотографию, печать фотоизображений на лазерных принтерах не устранил многие фото- и кинематографические процессы, протекающие с использованием серебросодержащих светочувствительных материалов, обработка которых сопровождается накоплением больших объемов растворов с низким содержанием серебра [1]. Сброс таких растворов представляет определенную опасность для окружающей среды, а также ведет к необратимым потерям драгоценного металла. Поэтому наиболее полное извлечение серебра из отработанных фиксирующих растворов совместно с их регенерацией является важной экономической и экологической задачей.

По существующему закону при использовании фотоматериалов, содержащих серебро, на предприятиях (в типографиях, издательствах, фотоателье, кино- и фотолабораториях, фото- и рентгенокабинетах и т.п.) обязательному сбору подлежат: отработанные фиксажные растворы, первая промывная вода после промывки отфиксированных отпечатков, отработанные отбеливающе-фиксирующие растворы, обрезки фотобумаги, пробные или забракованные фотоотпечатки, бой фотопластинок, использованные или бракованные негативы, заправочные и защитные концы киноплёнки, остатки сухой или жидкой эмульсии, обтирочные и фильтровальные материалы, используемые при фотоработах. Сбору также подлежат архивные материалы и неэкспонированные фотоматериалы, срок хранения которых истек, а также пришедшие в негодность из-за нарушения правил их хране-

* Corresponding author E-mail address: vnatali59@mail.ru

¹ © Siberian Federal University. All rights reserved

ния. Серебро в отходах фотографической промышленности представлено в основном его бромидом.

Переработка фотоотходов осуществляется различными гидро- и пирометаллургическими способами [2]. Разработаны методы, основанные на ферментативном выделении серебра [3–5]. Известны способы перевода серебра в раствор с применением различных растворителей, например тиосульфата натрия, цианида калия, бихромата, подкисленного азотной кислотой, сульфида аммония [6–11].

Однако все известные методы обладают длительностью, невысоким извлечением серебра или токсичностью применяемого реагента. Поэтому работы, направленные на совершенствование технологии извлечения серебра из его бромида, являются актуальными.

Наши исследования были направлены на разработку технологической схемы переработки отходов, близких по составу и свойствам к отходам, образующимся в производстве фотоматериалов [2].

Исходя из значений растворимости бромида серебра в некоторых реагентах [12], было изучено выщелачивание фотоотходов в сульфите натрия, 25 %-ном растворе аммиака, тиосульфате натрия, хлориде аммония, а также в смесях тиосульфата натрия и аммиака; сульфита натрия и аммиака.

По данным химического анализа, содержание серебра в отходах (техническом бромистом серебре) составляет в среднем 40 %, содержание водно-растворимых компонентов около 10 %, летучих соединений ~7 %. Основные примеси серебра в отходах – сульфат бария $BaSO_4$, оксиды алюминия Al_2O_3 и кремния SiO_2 .

Изучение гидрометаллургических процессов извлечения серебра из технического бромида проводили в термостатированной ячейке при постоянном перемешивании. Методика эксперимента следующая: в реакционную ячейку заливали определенный объем растворителя, включали перемешивание, нагревали раствор до заданной температуры и вводили навеску исследуемого материала (сухого технического бромида серебра). Температура процесса изменялась от 20 до 80 °С, продолжительность 30 мин, соотношение Т : Ж = 1 : 4.

Фазовый состав исходного технического бромида серебра и нерастворимых осадков, полученных после выщелачивания, устанавливали рентгенографическим методом с использованием дифрактометра ДРОН-3.

Установлено, что наиболее высокая степень извлечения серебра в раствор достигается при выщелачивании технического бромида серебра в водном растворе тиосульфата натрия и составляет 75 % при концентрации тиосульфата натрия 200 г/л и 66 % – при концентрации тиосульфата натрия 100 г/л; при этом концентрация серебра в растворе достигает 30 и 27,5 г/л соответственно.

В нерастворимом остатке присутствует бромид серебра, это можно объяснить насыщением раствора тиосульфата по серебру.

При использовании в качестве растворителей водных растворов аммиака и сульфита натрия насыщение растворов по серебру достигается за первые 5–10 мин, после чего дальнейшего растворения бромида серебра не происходит. Максимальная концентрация серебра в растворе при этом не превышает 4 и 3 г/л, а степень извлечения колеблется от 7 до 10 % соответственно.

Повышение температуры процесса выщелачивания до 80 °С существенного влияния на переход бромида серебра в раствор не оказывает.

С увеличением соотношения до Т : Ж = 1 : 10 повышается степень извлечения серебра в раствор. Так, максимальная степень извлечения серебра в раствор при соотношении Т : Ж = 1 : 10 достигается при выщелачивании технического бромида серебра в бинарном растворителе тиосульфат натрия (100 г/л) – аммиак (12,5 %) и составляет 91,57 %. В растворе тиосульфата натрия (100 г/л) степень извлечения серебра – 80,24 % (при Т : Ж = 1 : 4 – 75 %), а в водном растворе аммиака (12,5 %) – 26,9 % (при Т : Ж = 1 : 10 – 7 %).

Для выявления влияния органических примесей, присутствующих в продукте, на степень извлечения серебра в раствор фотоотходы сначала прокаливали при 400 °С в течение 2 ч, а затем прокаленный продукт подвергали выщелачиванию.

Действительно, выщелачивание серебра из обожженного продукта позволило повысить извлечение Ag в раствор до 95,3 % при использовании бинарного растворителя тиосульфат натрия (100 г/л) – аммиак (12,5 %) (из необоженного продукта – 91,57 %).

Несмотря на достаточно высокие показатели извлечения серебра в раствор при применении данных растворителей, не удастся получить нерастворимый остаток, соответствующий кондиции на сбросовые продукты, кроме того, необходимо поддерживать высокие соотношения Ж : Т. Это объясняется в основном низкой растворимостью бромида серебра в водном растворе аммиака (4 г/л) по сравнению с хлоридом серебра (45 г/л).

Вследствие этого целесообразным направлением считают перевод бромида серебра в хлорид и его последующее растворение. В качестве реагентов для перевода AgBr в AgCl были выбраны смесь соляной и азотной кислот («царская водка») и гипохлорит натрия.

Отмечено, что технический бромид серебра растворяется в «царской водке» при нагревании. Твердым продуктом реакции, по данным рентгенофазового анализа, является преимущественно хлорид серебра. В качестве основной примесной фазы фиксируется сульфат бария. Взаимодействие бромида серебра и смеси кислот может быть описано уравнением:



Степень перехода серебра в хлорид составила 97,8–98,5 %. Этот процесс связан с применением агрессивных реагентов (соляной и азотной кислот) и сопровождается выделением значительного количества токсичных оксидов азота, паров брома и кислот.

Изучена возможность применения гипохлорита натрия. Методика эксперимента следующая: сухой технический бромид серебра распульповывали в дистиллированной воде, пульпу нагревали до температуры 50–60 °С и вводили в нее раствор гипохлорита натрия. В результате происходит образование хлорида серебра:



Отмывка осадка позволила получить практически чистый хлорид серебра, степень перехода серебра в форму хлорида составила 98,3–99,1 %.

Полученный хлорид серебра легко растворялся в бинарной смеси тиосульфат натрия (100 г/л) – аммиак (12,5 %), при этом в раствор перешло 98,4–98,9 % серебра при соотношении Т : Ж = 1 : 4. Сульфат бария, присутствующий в хлориде, при этом оставался в осадке и

отделялся от раствора серебра фильтрованием. Отмечено, что предварительный термический нагрев технического бромида серебра не оказывает влияния на степень перевода серебра из бромида в хлорид.

Известно, что в технологической практике широко применяются способы восстановления хлорида серебра более электроотрицательными металлами, например цинком и железом, в водной пульпе [12]. В лабораторных условиях проверена схема переработки технического бромида серебра его восстановлением цинком или железом в слабокислой среде ($\text{pH} = 1-2$).

Восстановление серебра в пульпе его бромида можно описать следующей суммарной реакцией:



которая включает три стадии.

С повышением кислотности раствора получает развитие процесс растворения цементирующего металла:



Процесс восстановления бромида серебра до металла в случае использования цинкового порошка протекает достаточно активно и завершается полным восстановлением AgBr до Ag . В оставшемся нерастворимом остатке бромида серебра не обнаружено, осадок представлен металлическим серебром, цинком и сульфатом бария. Цинк легко отмывается 2М соляной кислотой при температурах 50–60 °С.

Использование порошка железа несколько замедляет процесс восстановления, полученный порошок серебра обогащен железом.

Полученный в результате восстановления и отмывки порошок серебра содержит значительное количество BaSO_4 – 1–5 %. Сульфат бария может быть отделен от серебра перерастворением последнего в азотной кислоте. Раствор азотнокислого серебра может быть переработан по стандартным методикам: электролиз, цементация, осаждение чистого хлорида, осаждение чистого нитрата серебра и т.д.

Выводы

1. Исследована возможность переработки технического бромида серебра гидрометаллургическими способами. Установлено, что наиболее перспективно выщелачивание бромида серебра в растворе тиосульфата натрия и в бинарной смеси: тиосульфат натрия – раствор аммиака. При этом степень перехода серебра в раствор достигает 95 %.

2. Проверена возможность двухстадийного выщелачивания серебра из отходов фотографической промышленности. На первой стадии малорастворимый бромид серебра перевели в хлоридную форму. Полученный хлорид серебра легко растворялся в бинарной смеси тиосульфат натрия – аммиак, при этом в раствор перешло 98,4–98,9 % серебра при соотношении Т : Ж = 1 : 4. Сульфат бария оставался в осадке и отделялся от раствора серебра фильтрованием.

3. Показана возможность перевода бромида серебра в металлическое состояние в результате осуществления процесса цементации цинком и железом с слабокислым раствором при нагревании.

Список литературы

- [1] Арнольд Ц.С. Регенерация серебра, используемого в кинематографии //Обзорная информация НИКФИ. Сер. Кинофототехника. М.: 1982. вып. 6.
- [2] Котляр Ю.А., Меретуков М.А., Стрижко Л. С. Metallургия благородных металлов: учебник в 2 кн. Кн. 2. М.: Руда и металлы, 2005. 392 с.
- [3] Меретуков М.А., Орлов А.М. Metallургия благородных металлов. Зарубежный опыт. М.: Metallургия, 1991. 451 с.
- [4] Патент США 3982932. Извлечение серебра из желатинообразных фотографических отходов.
- [5] Патент Япония. 56-149223. Регенерация серебра из фотографических пленок посредством микроорганизмов.
- [6] Патент США. 3748123. Процесс извлечения металла (серебра).
- [7] Патент США. 4279643. Извлечение серебра из отходов, полученных при обработке фотоматериалов.
- [8] Патент ГДР. 64789. Способ регенерации серебра и материала подложки из отходов.
- [9] Патент США. 3649250. Процесс для извлечения серебра из бумаги.
- [10] Патент США. 3410413. Процесс извлечения серебра из (фотографических) пленок.
- [11] А.с. СССР 602582. Способ регенерации серебра из фото- и киноплёнки.
- [12] Патент Венгрия. 162971. Способ получения серебра из золы сжигания отходов, содержащих серебро.
- [13] Пятницкий И.А., Сухан В.В. Аналитическая химия серебра. М.: Наука, 1975. 259 с.
- [14] Рипан Р., Читяну И. Неорганическая химия. М.: Мир, 1972. Т. 2. 872 с.

Hydrometallurgical Processing of Technical Silver Bromide

Natalia M. Vostrikova and Anatoli I. Rumin
Siberian Federal University
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia

Verified the possibility of refining silver bromide technical hydrometallurgical methods. Found that the best results achieved using a leaching solution of sodium thiosulfate and a binary mixture of sodium thiosulfate – ammonia solution. Good results were obtained with two-stage leaching of silver from waste photographic industry. The possibility of transfer of silver bromide in the metallic state as a result of cementation process with zinc and iron.

Keywords: hydrometallurgical process, bromide of silver, photographic wastes, industrial crystallographic.
