

О.І. КУНТИЙ, канд. хім. наук, НУ „Львівська Політехніка”

Г.І. ЗОЗУЛЯ, канд. техн. наук, НУ „Львівська Політехніка”

О.О. МУДРИЙ, аспірант, НУ „Львівська Політехніка”

ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ЦЕМЕНТАЦІЯ СРІБЛА МАГНІЄМ В ТІОКАРБАМІДНИХ РОЗЧИНАХ

Вивчені електрохімічні та кінетичні закономірності цементації срібла на магнієвому диску в 0,001...0,005 М розчинах тіокарбамідних комплексів срібла. Досліджені морфологія осажденного срібла та вплив умов цементації на геометрію та розміри частинок.

Electrochemical and kinetic conformities to the law of silver are studied on magnesium in solutions 0,001...0,005 M thiokarbamid complexes of silver. The besieged silver morphology and influence of terms of cementation on geometry and sizes were studied.

Вступ. В останні десятиліття в гідрометалургії срібла і золота інтенсивно ведуться дослідницькі роботи з заміни ціанідних розчинів вилуговування цих металів із рудної та вторинної сировини на менш екологічно небезпечні. Серед найбільш ефективних вважаються тіокарбамідні [1, 2]. Водночас проводяться пошуки металів-цементаторів, що дають змогу забезпечити оборотне використання технологічних розчинів за схемою вилуговування → цементація → вилуговування → У роботах [3, 4] показано ефективність магнію для електрохімічної цементації кольорових і дорогоцінних металів із нейтральних і слабокислих розчинів вилуговування рудної та вторинної сировини в аспекті високої швидкості процесів, чистоти осаду та екологічності технології. Ця робота є продовженням системних досліджень із використання магнію як цементатора і присвячена осадженню срібла у тіокарбамідних розчинах.

Методика досліджень. Контактне осадження срібла проводили в системі $[\text{Ag}(\text{thio})_4]^+$ -thio, моделюючи розчини вилуговування рудної і вторинної сировини. В роботі використовуються наступні розчини (0,001...0,01)М $[\text{Ag}(\text{thio})_4]^+$ + 0,4М thio + 0,1М Na_2SO_4 .

Для вивчення електрохімічних параметрів цементації використовували срібні і магнієві циліндри діаметром 5 мм. Перед кожним дослідом робочу поверхню циліндра зачищали дрібнозернистим наждачним папером, а бокову

поверхню ізолювали тефлоновою стрічкою. Цементацию проводили в термостатованому стакані ємністю 0,1 дм³ в інтервалі температур 20...40 °С. Поляризаційні криві анодного розчинення магнію і відновлення срібла знімали на потенціостаті ІРС-Pro зі швидкістю розгортки 10 мV/s, використовуючи стандартну електрохімічну комірку. Після завершення процесу контактного осадження срібний порошок і магнієві диски промивали водою, ацетоном і сушили на повітрі за температури 80 °С. Морфологію осадів досліджували на мікроскопі РЭММА-102-02.

Результати досліджень та їх обговорення. Встановлено, що струми цементації срібла магнієм у розчині системи [Ag(thio)₄]⁺-thio в початковий момент часу приймають значення, що відповідають утворенню дисперсного осаду. Це зумовлено великою ЕРС мікрогальванопар Mg-Ag. Окрім того кислотність розчину (рН = 4,5...5,0) запобігає утворенню магнію гідроксиду на мікроанодах і тим самим забезпечує стабільність функціонування поверхні мікроелектродів у часі. У широкому діапазоні концентрації комплексу [Ag(thio)₄]⁺ значення струмів цементації пропорційні вмісту іонів Аргентуму (рис. 1).

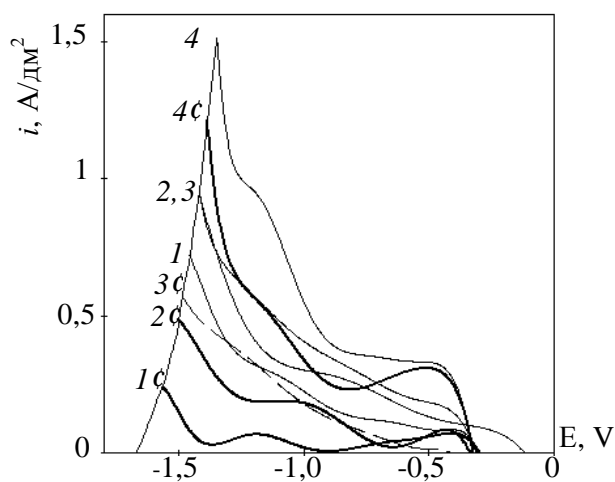


Рис. 1. Поляризаційні діаграми (1 – 4 сумарні, 1' – 4' – парціальні за сріблом) цементації у розчинах nM [Ag(thio)₄]⁺ + 0,4M thio + 0,1M Na₂SO₄ за 20 °С залежно від концентрації іонів Ag; n = 0,0025 (1, 1'), 0,001 (2, 2'), 0,005 (3), 0,01. М (4, 4'). 3' – діаграма відновлення H₂

Поляризаційні криві на прикладі кривої у 0,01 М [Ag(thio)₄]⁺ умовно можна розділити на три ділянки.

Перша ділянка – за потенціалів до - 1,0 В відповідає утворенню осадів малої дисперсності.

Друга – за потенціалів - 1,0 ÷ - 1,3 В відповідає формуванню високодисперсного срібла з мікронними розмірами представницьких частинок.

За катодних потенціалів - 1,5 В і вище, що можна віднести до третьої ділянки формуються осади з частинками близькими до нанорозмірних (100...200 нм і менше), що підтверджено резуль-

татами дослідження на скануючому електронному мікроскопі.

Морфологія осаду змінюється протягом цементації, що зумовлено збільшенням загальної площі мікрокатодної поверхні і відповідно зменшенням катодної густини струму. Як наслідок – спостерігається еволюція осаду із субмікронними розмірами представницьких частинок до осаду з частинками у 5...10 мкм (рис.2).

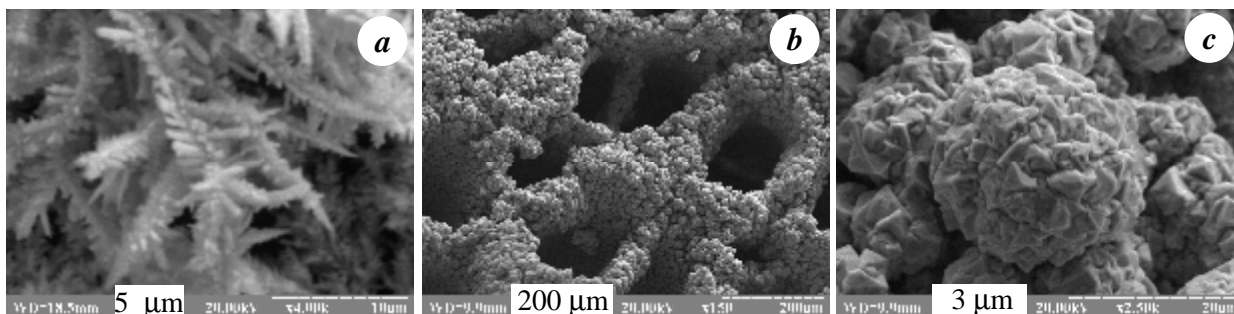


Рис. 2. Морфологія дисперсного срібла осадженого на магнієвому диску у розчині 0,01M $[\text{Ag}(\text{thio})_4]^+$ + 0,4M thio + 0,1M Na_2SO_4 протягом 5 (a) та 10 хв (b, c)

З подальшим ростом срібного осаду і поступовим падінням сумарної густини струму на мікрокатодних ділянках спостерігається поступове його ущільнення з формуванням кристалів. Утворення своєрідних кратерів (b) зумовлено протіканням побічної реакції виділення водню.

Висновок. Електрохімічна цементація срібла магнієм у тіокарбамідних розчинах $[\text{Ag}(\text{thio})_4]^+$ -thio відбувається за високих струмів цементації, що забезпечує високу швидкість процесу. Головними важелями впливу на морфологію осаджуваного срібла та його дисперсність є концентрація іонів Аргентуму у розчині та тривалість росту мікрокатодної поверхні.

Список літератури: 1. *Минеев Г.Г., Панченко А.Ф.* Растворители золота и серебра в гидрометаллургии. М.: Металлургия, 1994. – 241 с. 2. *G.Z.H., J.A.Doyle, C.C.Kanna etc.* A kinetic and electrochemical study of the cementation of gold onto mild steel from acidic thio. // *Electrochimica Acta.* – 1996. – V. 41, N 3. – P. 389 – 395. 3. *Kuntyi O. I., Masyk O. B. and Minakova R. V.* Morphology of nickel powder contactly precipitated on magnesium in aqueous solutions. // *Materials Science.* – 2004. – V. 40, № 3. – P. 428 – 432. 4. *Kuntyi O. I., Zozulya G. I. and Kurilets O. G.* Cementation of Gold by Magnesium in Cyanide Solutions. // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals.* – 2007. – V. 48, № 6. – P. 413–417.

Надійшла до редколегії 06.04.08