

УДК 77.027.3:64

**С.В. БАСОВ¹, Н.П. НИКОНЧУК¹, Е.В. КОНСТАНТИНОВА²,
С.П. ГНАТЮК²**

¹ Беларусь, Брест, БрГТУ

² Россия, Санкт-Петербург, СПбГУКиТ

ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРОЦЕССОВ РЕГЕНЕРАЦИИ СЕРЕБРА ИЗ ЖИДКИХ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

В настоящее время большая часть серебра (около 80 % мировой добычи) представляет собой побочный продукт переработки серебрясодержащих руд цветных металлов и золотых руд. Так, из свинцово-цинковых руд извлекается около 45 % мировой добычи первичного серебра, из медных – 15–18 %, из золотых 7–10 %. Главные производители первичного серебра – Мексика, Перу, Канада США, Австралия (около $\frac{3}{4}$ общего количества). В Западной Европе наибольшие запасы есть в Испании, а также в Швеции, Германии, Франции и Греции. Практически исчерпаны запасы месторождений этого металла в Италии, Великобритании, Португалии [1].

Практически во всех развитых в экономическом отношении странах темпы прироста запасов серебра выше темпов его добычи. Однако в странах Европы потребности в этом металле лишь на 30 % покрываются собственной добычей [2].

В промышленности серебро используется благодаря своим свойствам: высокой электропроводности, светочувствительности его соединений, отражательной способности, пластичности, коррозионной стойкости и т.д. Наиболее широко серебро применяют в электротехнике, производстве кинофотоматериалов, точном приборостроении, ракетостроении, ювелирной промышленности. Кроме того, серебро играет роль второго вальютного металла. Цены на этот металл со второй половины XX века отмечали достаточно резкие колебания, вызванные различными социально-экономическими и политическими причинами (таблица) [2].

Таблица – Стоимость серебра

Год	1960	1975	1980	1985	1990	2014 [3]
Среднегодовая цена, USD/кг	28	142	663	270	351	550

В структуре мирового промышленного потребления серебра к концу XX века первое место прочно занимала промышленность галогенсеребряных кинофотоматериалов различного назначения (до 40 % общего потребления), далее следовали: электротехника и электроника (контакты и проводники, химические источники тока); ювелирная промышленность (украшения, столовое серебро, посеребренные изделия); зубопротезирование и медицина; производство зеркал; химическая промышленность (катализаторы и др.), точное приборостроение и ракетостроение [1].

Использованное в фотографических процессах, а также полученное из деталей отработанных приборов и оборудования серебро частично возвращается в промышленный оборот в виде вторичного серебра. При этом возможность извлечения металла из жидких и твердых отходов может достигать 70 % содержащегося в них серебра, что делает эти процессы рентабельными.

Производство и технологии извлечения из отходов вторичного серебра получили резкое развитие в середине 1970-х годов, однако за тем наблюдался резкий спад из-за падения цен на первичное серебро. За 1980–2000 гг. суммарная мировая добыча первичного серебра составила около 220 тыс. т, а производство вторичного серебра – около 80 тыс. т. При этом основное количество этого металла по-прежнему использовалось в фотоиндустрии, электротехнике и электронике [2].

В СССР сбор, хранение и сдачу серебросодержащих отходов, а также их учет на кинофотопредприятиях и других организациях были организованы и строго регламентированы в соответствии с инструкцией № 53 «О порядке получения драгоценных металлов и драгоценных камней, а также расходования, учета и хранения их на предприятиях, в учреждениях и организациях», утвержденной Министерством финансов СССР 15.06.1978 г. Однако даже тогда, во времена тотального планирования и отчетности, большинство предприятий точно и определенно не знали, какое количество вторичного серебра они собрали и передали в виде жидких и твердых отходов на заводы вторичных драгоценных металлов из-за отсутствия единых методик определения его содержания в серебросодержащих отходах.

К сожалению, указанная проблема в целом не была решена и после распада СССР в образовавшихся независимых государствах, в том числе

Российской Федерации и Республике Беларусь, что, безусловно, определенным образом повлияло на масштабы производства вторичного серебра.

В настоящее время разработаны многочисленные методы регенерации серебра из жидких и твердых серебросодержащих отходов, которые условно делят на химические, физико-химические, физические, биологические и др.

Прогресс в сфере цифровой фотографии привел к существенному снижению доли производства и использования любительских галогенсеребряных кинофотоматериалов, однако производство профессиональных (кинематография) и специальных регистрирующих материалов (рентгенография, спектрозональные регистрирующие среды, голография и т.д.) не только не снизилось, но и в большинстве указанных областей увеличилось [4]. По этой причине в настоящее время основная масса серебросодержащих отходов поступают на заводы вторичных драгоценных металлов по-прежнему в виде жидких растворов.

Для регенерации серебра из жидких растворов чаще всего используют химические методы: *сульфидный* (с использованием сульфида натрия, который разлагается с образованием сероводорода и по этой причине экологически не самый перспективный); *гидросульфидный* (с использованием гидросульфида натрия), *восстановление серебра* формальдегидом, гидрохиноном, гидразинбораном, боргидридом натрия, алюминиевой или цинковой стружкой и др. При этом есть два пути: либо перевод серебра в малорастворимую соль, либо восстановление его до металла с помощью различных по активности восстановителей.

Большинство химических методов имеют общие очевидные недостатки – высокую дисперсность образующихся осадков сульфида серебра или металлического серебра, что затрудняет отделение взвеси от раствора, длительность процесса регенерации и выделение токсичных продуктов реакции, загрязняющих окружающую среду.

Указанных недостатков в значительной степени лишены различные электрохимические методы получения вторичного серебра из жидких отходов, которые используют как для получения сульфида серебра, так и для восстановления серебра до металла.

В процессах регенерации серебра электролизом, в целях исключения вредного влияния окислителей, используют высокие плотности тока ($6,45-9,68$ А/дм²), что позволяет добиваться максимальных выходов по току близких к 100 %. При этом в ходе процесса раствор у поверхности катода необходимо интенсивно перемешивать, что требует дополнительных энергетических затрат и оборудования (мешалок). Такой метод достаточно эффективен только при высоких концентрациях серебра в рас-

творях (не менее $0,2-0,3 \text{ г/дм}^3$) и требует значительных затрат электроэнергии и особого внимания с точки зрения техники безопасности [4].

При регенерации жидких серебросодержащих отходов с низким содержанием серебра режим электролиза подбирают так, что в результате образуется смесь продуктов, состоящая из металлического серебра и сульфида серебра, поступающая на дальнейшую переработку.

Наиболее простым методом регенерации серебра из растворов, не требующим энергетических затрат и специального оборудования, является так называемый метод внутреннего электролиза, когда в какую-либо емкость заливают регенерируемый раствор и погружают две пластины из разных металлов, например, меди и цинка, которые соединены между собой проволочным контактом над поверхностью раствора. При наличии электрического контакта более активный металл (например, цинк) окисляется и переходит в раствор в виде катионов. Одновременно с этим, на поверхности менее активного металла (меди) восстанавливается металлическое серебро из раствора. Образующийся осадок содержит более 90 % металлического серебра. Процесс идет не менее 7–10 сут, и только в реакторах периодического действия, что является его очевидными недостатками.

Следует также отметить, что при регенерации серебра из жидких серебросодержащих отходов практически всегда обязательны операции аналитического определения полноты осаждения, сушки серебросодержащего осадка (шлама), взвешивания, упаковки и отправки на предприятия вторичных драгоценных металлов для дальнейшей переработки, что естественно также требует определенных затрат и отражается на стоимости получаемого вторичного серебра и рентабельности процесса в целом.

В заключение отметим, что, разработка единых норм возврата серебра в промышленный оборот, современных аналитических методик определения его содержания в различных видах серебросодержащих отходов, позволит существенным образом повысить не только экономическую эффективность процессов его регенерации при минимальных потерях, но и позволит изыскать значительные резервы серебра. Не следует забывать об экологической опасности попадания серебросодержащих отходов со сточными водами в открытые водоемы т.к. известно, что при превышении предельно допустимой концентрации ($0,05 \text{ г/дм}^3$) в природных водоемах соединения серебра оказывают губительное влияние на водные экосистемы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малышева, В.М. Серебро / В.М. Малышева, Д.В. Румянцева. – М. : Металлургия, 1987. – 217 с.

2. Шукшенцева, В.А. Вторичное серебро / В.А. Шукшенцева. – М. : Легпромбытиздат, 1990. – 64 с.

3. Национальный банк республики Беларусь [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.nbrb.by>. – Дата доступа: 14.02.2015.

4. Экологический и экономический аспекты возврата серебра из кинофотоматериалов / Е.В. Константинова [и др.] // Научно-технические и экологические проблемы природопользования : материалы Междунар. науч.-практ. конф., Брест, 18–20 апр. 2012 г. / УО «БрГТУ» ; под ред. А.А. Волчека [и др.]. – Брест, 2012. – С. 109–113.