

Лекція 7. АФІНАЖ БЛАГОРОДНИХ МЕТАЛІВ.

7.1 Загальні положення афінажу золота і срібла.

Мета афінажу – розділити благородні метали і отримати їх в чистому вигляді. Найбільш стародавніми з методів афінажу є пірометалургійні, які еволюціонували від простого розплавлення руди на вогнищах до індукційної і плазмової плавки. Сучасне афінажне виробництво золота характеризується високим рівнем застосування електролізу (88 % заводів) і впровадженням рідинної екстракції (12 %). Як стандартні операції в технології афінажу використовують процес Міллера (40 %), гідрохлорування (54 %), кислотний афінаж (46 %) і купелювання (22 %). Вибір конкретного типу афінажу залежить від багатьох чинників: складу і якості початкової сировини, виду домішок, існуючої інфраструктури, екологічних і фінансових міркувань. Часто істотний внесок до собівартості золота вносять допоміжні операції, що прямо не беруть участь в технології афінажу.

Сировиною афінажних заводів є золотосрібні сплави (сплави Доре), шлами і осади, насичене активне вугілля, побутовий і промисловий лом, монети, відходи стоматології, електронний скрап та ін. Сучасні афінажні виробництва є по суті комбінатами, що переробляють численні види сировини і що випускають, крім злитків, заготовки і готові вироби для ювелірної і стоматологічної промисловості, електроніки і електротехніки; ряд заводів спеціалізується на виготовленні декоративних виробів, монет, пам'ятних медалей та ін.

7.2 Хлорний процес афінажу.

Суть цього методу полягає в продуванні хлор-газу через розплавлений метал, що рафінується. Хлор в першу чергу взаємодіє з неблагородними металами і сріблом; золото і метали платинової групи реагують в останню чергу. Розплавлені хлориди неблагородних металів і срібла, що утворюються, не розчиняються в металевому золоті і, маючи меншу щільність, спливають

на поверхню. Відділення хлоридів від золота не представляє труднощів. Частина хлоридів неблагородних металів переходить в газову фазу.

Хлорний процес ведуть в графітових тиглях з корундовою футеровкою в індукційній електричній печі. Ємність тигля залежить від масштабу виробництва і може досягати 470 кг (по золоту). Для утворення тонкого шару шлаку в тигель завантажують суміш бури і кварцу. Через кришку тиглю в розплав вводять трубку з вогнетривкого матеріалу (кварцу, фарфору, шамоту), по якій подають хлор - газ. Процес ведуть при температурі 1150 °С. Подачу газу регулюють так, щоб розплав не бурлив. Шлак періодично видаляють і замінюють введенням свіжої порції бури і кварцу. До кінця процесу абсорбція хлору розплавом сповільнюється, тому швидкість подачі хлору зменшують. Кінець процесу визначають по жовтому нальоту золота на трубці, що підводить хлор, в кришці тиглю. Після закінчення хлоруння шлак знімають, і очищене золото переводять в міксер для розливання в злитки. Тривалість процесу коливається від 1 до 3 год. Отримане золото має зазвичай 994...996 проб.

7.3 Афінаж срібла електролізом.

Електричні методи афінажу найбільш досконалі і дозволяють отримувати метали високої чистоти. При електролізі срібла як розчинний анод використовують срібний сплав, що рафінується. Електролітом служить водний розчин азотнокислого срібла з добавкою невеликої кількості азотної кислоти. Схематично процес електролітичного рафінування срібла можна надати таким чином:

Ag (катод) – AgNO_3 , HNO_3 , H_2O , Ag з домішками (анод).

Срібло є одним з найбільш електропозитивних металів, його стандартний електродний потенціал рівний +0,799 В.

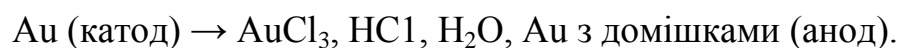
Електроліз срібла зазвичай ведуть в прямокутних ваннах системи Мебіуса, які виготовлені з вініпласту. Вініпласт достатньо просто готується, витримує температуру до 70 °С, легко піддається зварці, не вбирає

благородні метали. Ванни ємністю до 600 л поміщені в дерев'яні або залізні каркаси. На анодній штанзі закріплено від одного до трьох анодів, які розташовані в ряд. Катод зазвичай роблять один на всю ширину ванни. Аноди поміщають в чохли з хлорвінілової тканини або іншого матеріалу. При розчиненні анода шлам збирається на дні чохла, завдяки чому виключається забруднення катодного металу. При електролізі з вертикальним розташуванням електродів силові лінії розподіляються нерівномірно, концентруючись в нижній частині електродів. Внаслідок цього нижня частина анодів розчиняється швидше верхньої. Щоб уникнути цього аноди відливають потовщеними донизу.

Для кращого контакту з струмопідводними шинами і зниження виходу анодних залишків зручно користуватися суцільними анодами, відлитими разом з вушками для підвішування у ванну. Аноди масою до 10 кг і більш і завтовшки 5...15 мм розраховані на розчинення протягом 2...3 діб. Вихід по струму при нормальному веденні процесу складає 94...96 %, напруга на ванні 0,7...2,50 В. Витрата електроенергії коливається від 0,3 до 0,6 кВт·ч на 1 кг афінованого срібла. Срібло, вивантажене з ванн, промивають послідовно розбавленою (2... 3%-ной) азотною кислотою і гарячою водою, пресують для видалення вологи і плавлять в злитки. Чистота катодного срібла після плавки висока і складає 999,7...999,9 проб.

7.3 Афінаж золота електролізом.

Афінаж золота електролізом дозволяє отримувати метал високої чистоти. Як аноди при електролізі золота використовують золотий сплав, що рафінується і містить як домішки срібло, платинові метали і деякі неблагородні метали. Електролітом служить водний розчин хлорного золота з добавкою соляної кислоти. Таким чином, при електролізі золота має місце наступна електрохімічна система:



Електроліз золота ведуть в невеликих ваннах з фарфору або вініласту. У вітчизняній практиці застосовують фарфорові ванни ємністю 25 л. Як катоди використовують золоту жерсть завтовшки 0,1...0,25 мм, що виготовляється плющенням чистого електролітного золота. Для надання катодам жорсткості їх піддають рифленню на спеціальному пресі. У ванні підвішують 18 катодів на шести штангах (по 3 катоди в ряд) і 15 анодів на п'яти штангах (по 3 аноди в ряд). Маса одного анода складає приблизно 2 кг. Аноди підвішують до штанг за допомогою золотих стрічок, що вплавили в метал при відливанні анодів. Для підтримки необхідної температури електроліту ванни встановлюють у водяних лазнях. Електроліт перемішується стислим повітрям, що подається у ванни по скляних трубках. Оскільки при електролізі виділяється хлор, ванни поміщають в спеціальну витяжну шафу. Електричний струм підводять зовні шафи по мідних шинах, а усередині - по срібних, як стійкіших в атмосфері хлору. З срібла ж роблять штанги для підвіски електродів.

Електроліт містить 100...200 г/л золота і 40...80 г/л соляної кислоти. Температура електроліту 50...60 °С. Електроліз ведуть асиметричним струмом щільністю 800...1500 А/м². Сила змінного струму зазвичай на 10 % вище, ніж постійного. Напруга на ванні біля 1В. Золото осідає на катоді у вигляді щільного блискучого осаду. Катоди розвантажують 3...4 рази на добу залежно від щільності вживаного струму. Катодне золото промивають гарячою водою, очищають щітками, обробляють соляною кислотою або аміаком (для розчинення частинок хлориду срібла, що випадково пристали, знову промивають водою, сушать і плавлять в індукційній печі і відливають в злитки. Чистота катодного золота 999,8...999,9 проби. Основними домішками в ньому є срібло, мідь, залізо.

7.4 Афінаж металів платинової групи

Протягом тривалого часу в практиці виробництва МПГ використовувалися складні технології, які засновано на селективному

осадженні платинових металів. Проте, схеми почали поступово змінюватися від класичної технології осадження до використання процесів, що засновані на рідинній екстракції. У сучасній практиці більшість крупних афінажних заводів використовують поєднання технологій: на початковій стадії зазвичай застосовують рідинну екстракцію з метою розділення металів платинової групи. А потім процес осадження для кінцевого очищення металів.

Завдяки ряду хімічних властивостей платини і платиноїдів вони успішно витягуються і розділяються методами рідинної екстракції. З цих властивостей можна виділити:

- а) схильність до комплексоутворення;
- б) змінну валентність в з'єднаннях (від чого різко змінюється здатність металів до екстракції);
- в) можливість зміни внутрішньої координаційної сфери комплексів платинових металів (що дозволяє, наприклад, змінювати знак заряду комплексу, а отже, можливе застосування всіх основних типів екстрагентів, включаючи екстрагенти-комплексоутворювачі);
- г) кінетичні чинники (при повільних реакціях обміну або при комплексоутворенні дозволяють успішно розділяти метали).

Основними процесами афінажного виробництва платинових металів є розчинення в царській горілці або гідрохлорування; в результаті платинові метали переходять в розчин у вигляді хлорокомплексів MeCl_6^{2-} , MeCl_6^{3-} і MeCl_4^{2-} . У ряді випадків для витягування платинових металів можуть бути використані катіонообмінники: Д2 (для рутенію та осмію) і оксічоксими Lix-63 і Lix-65N (для паладію). Для промислового витягування і розділення платинових металів запропоновані аміни, які по здатності екстракції розташовуються в ряд: третинні \rightarrow вторинні \rightarrow первинні.

Основними перевагами процесів рідинної екстракції є: скорочення незавершеного виробництва в результаті зменшення загального часу переробки; підвищення ефективності розділення; підвищення чистоти і виходу отримуваних металів; гнучкість технологічного процесу і можливість

його регулювання при роботі в безперервному режимі. Разом з тим, використання методів рідинної екстракції найефективніше тоді, коли вони органічно поєднуються з інфраструктурою виробництва, що діє, і можуть забезпечуватися сучасними засобами автоматизації і управління, а також відповідним устаткуванням і реагентами.