

ПЕРЕРАБОТКА СТОМАТОЛОГИЧЕСКИХ И ЮВЕЛИРНЫХ СПЛАВОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

подполковник м/с Яхяев Ш.А, доц. А.Ш. Зиядуллаев
Военно-медицинский факультет при Ташкентской медицинской академии,
г.Ташкент, Узбекистан

В металлургических производствах имеются отработанные кеки, шламы, хвосты и ломы, содержащие цветные и благородные металлы (медный клинкер цинкового производства, лом свинца в аккумуляторном производстве, лом аффинажных ювелирных заводов). Разработка технологии получения 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.

1.Золотомедные сплавы (Au-Cu). Анодное поведение золотомедных Au-Cu сплавов в хлоридных растворах представляет практический интерес для разработки электрохимической технологии аффинажа низкопробного золотосодержащего сырья, т.к. медь является одним из важнейших компонентов. Известно, что анодное растворение чистой меди в хлоридных растворах сильно затруднено. Процесс начинается уже при $\varphi = - 0,3\text{В}$. За первым анодным пиком, связанным с растворением меди в виде хлоридных комплексов различного состава, слудует спад тока при $\varphi = - 0,22\text{В}$, вызванный обеднением приэлектродного слоя по Cl^- и образованием пленки

CuCl. Новый рост тока при потенциале $>0,1\text{В}$ объясняется дальнейшим окислением меди до Cu^{2+} [3].

Можно было, поэтому ожидать, что присутствие меди в бинарных Au-Cu сплавах приведет к их заметной пассивации. Однако, как видно из сопоставления поляризационных кривых, этого не происходит: на кривых анодного растворения сплавов наблюдается 2 волны, близких соответственно к областям окисления меди до Cu^{2+} и растворения Au и значительно превышающих ток для чистой меди. Таким образом, анодное растворение бинарных Au-Cu сплавов в хлоридных растворах не вызывает особых трудностей. Наоборот, требует объяснения высокая скорость растворения меди из сплавов по сравнению с растворением чистой меди.

2. Золотосеребряные сплавы (Au-Ag). 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.

При анодном растворении золотосеребряных сплавов 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.

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.

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.

3. Тройные сплавы золота с серебром и медью (Au-Ag-Cu). Наиболее распространенные золотые ювелирные сплавы представляют собой тройные сплавы золота с серебром и медью (например, 583-я и 375-я проба), что в сумме с серебряными сплавами приводит к тому, что поступающие на аффинаж отходы ювелирных сплавов содержит обычно 30-60 % Au, 8-25 % Ag и 30-50 % Cu.

В работе [4] предложен способ для переработки вторичного сырья с меньшим содержанием золота, т.е. его сплавов с серебром, медью и другими металлами. Сущность предлагаемого нами способа заключается в использовании повышенных плотностей тока (конкретная величина зависит

от состава сплава), обеспечивающие на аноде наряду с растворением компонентов сплава периодическое выделение хлора в небольших количествах, а также путем возврата обеззолоченного электролита в катодное пространство для выделения примесей (например, меди) с последующим его доукреплением по соляной кислоте и оборотным использованием. В работе [5,6] приведены экспериментальные данные по переработке двойных (Au-Ag, Au-Cu) и тройных (Au-Ag-Cu) сплавов 583-й и 375-й пробы.

Таким образом, на примере трех исследованных сплавов, перекрывающих по содержанию пленкообразующих компонентов обычные отхода ювелирного производства (Ag до 25 %, Cu – до 50 %), можно сделать вывод, что для каждого типа сплава существуют условия, обеспечивающие его достаточно эффективное растворение в солянокислом растворе, причем в результате переработки получать их в виде отдельных компонентов: Ag – в виде AgCl, Au и Cu – в металлическом виде. При этом значительно повышается экономичность процесса за счет рационального использования катодного тока для выделения меди, а также оборотного использования хлоридного раствора. Общим признаком этих условий является начало совместного выделения хлора, сопровождающееся, как правило, осцилляциями анодного потенциала и обеспечивающее периодическое разрушение сплошной пленки хлоридов. Дополнительным положительным эффектом такого режима является насыщение анолита хлором и химическое дорастворение частиц анодного шлама (подобно гидрохлорированию).

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. 1V. Катодная поляризация при электроосаждении золота из тиомочевинных растворов // Изв. СО АН СССР. Сер.хим.наук. 1971. № 4, вып. 2. С.17.
3. Шиврин Г.Н., Годовицкая Т.А., Смирнов И.И. Анодные процессы в хлоридных растворах меди (1) // Изв. вузов. Цветная металлургия, 1986, Т. 4, № 4. - С. 25-29.
4. Маслий А.И., Медведев А.Ж., Зиядуллаев А.Ш. Способ переработки сплавов золота с серебром и медью. Полож. решение по заявке № 4948236 / 02 (052987) от 04.02.92 г.
5. Зиядуллаев А.Ш., Кобилова Г.И., Зиядуллаев А.А. и др. Анодная переработка сплавов цветных и благородных металлов в солянокислых растворах //Q'R Qurolli Kuchlar Akademiyasi xabarлари. - 2015. № 1(16). С. 156-160.
6. Рузматов И., Зиядуллаев А.Ш., Ярашев С.С. и др. Влияние концентрации серебра на кинетику пассивации анодов из золотосеребряных сплавов в солянокислых растворах //Q'R Qurolli Kuchlar Akademiyasi xabarлари. - 2015. № 4(19). С. 124-128.