

Переработка стоматологических тройных золотосодержащих сплавов электрохимическим способом

А.Ш. Зиядуллаев, В.Л. Чуб, А.М. Мажитов, Ш.М. Эралиев

Разработка технологии выделения 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 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.

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. Эти сплавы представляют собой систему твердых растворов, содержащую оба пленкообразующих компонента. Поэтому в их анодном поведении одновременно проявляется как черты золотосеребряных, так и черты золотомедных бинарных сплавов.

Данная статья посвящена разработке рекомендаций по технологии аффинажа реальных низкопробных отходов вторичных драгметаллов.

В работе [3] предложен способ для переработки вторичного сырья с меньшим содержанием золота, т.е. его сплавов с серебром, медью и другими металлами (рис.1). 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 обеззольченного электролита в катодное пространство для выделения примесей (например, меди) с последующим его доукреплением по соляной кислоте и обратным использованием.

Анод 1 из подлежащего переработке сплава помещают в анодное пространство 2 двухкамерного электролизера, отделенное от катодного пространства 3 непроницаемой для анионов $AuCl_4^-$ перегородкой 4 (катионообменная мембрана или инертная диафрагма с малым радиусом пор). Электролитом служит раствор, содержащий 1-3М HCl в присутствии 0,3М NaCl.

Анодная плотность тока, необходимая для растворения данного сплава, зависит от его состава (с ростом содержания серебра в сплаве она снижается), но во всех случаях она должна быть такой, чтобы при анодном растворении происходила периодическая пассивация анода и смещение потенциала в область выделения хлора, а также

периодическая депассивация анода за счет разрыхления пленки AgCl выделяющимся хлором и снижения анодного потенциала ниже границы окисления Cl^- ионов. Кроме разрыхления хлоридной пленки периодическое выделение хлора приводит к насыщению анолита активным хлором и дополнительному химическому растворению золота, например, мелких частичек золота из анодного шлама. В результате анодный шлам содержит только хлорид серебра. Опадая с анода, AgCl накапливается на дне электролита или в анодной корзине. Два других компонента сплава (Au и Cu) переходят в раствор, причем золото в виде аниона AuCl_4^- , а медь – катиона Cu^{2+} . Поэтому золото не переносится через катионообменную мембрану и остается в анолите, а медь – частично переносится в католит вместе с другими катионами – H^+ и Na^+ .

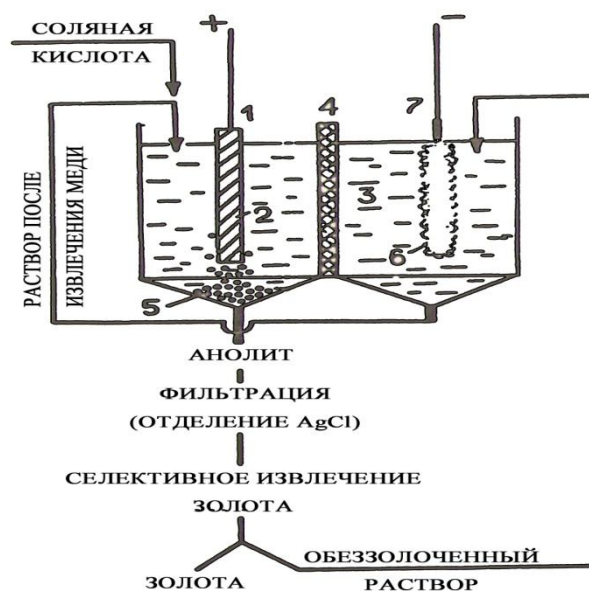


Рис. 1. Технологическая схема переработки сплавов с низким содержанием золота

После накопления золота в растворе анолит (или его часть) периодически или непрерывно направляется на селективное извлечение золота, например, электролизом, экстракцией или химическим осаждением. В результате получается раствор, практически не содержащий золота (например, при осаждении бисульфитом, концентрация золота в растворе уменьшается в 10^6 раз [4]). В нем наряду с HCl и NaCl присутствуют хлориды меди. Далее обеззолоченный медьсодержащий раствор направляется в католит, где медь из него извлекается за счет выделения металлической меди 6 на катоде 7. Прошедший катодную обработку раствор (содержащий остаточные концентрации соляной кислоты, хлоридов натрия и меди) после доукрепления по HCl вновь поступает в анолит, т.е. обеспечивается обратное использование хлоридного электролита.

В работе [5] приведены экспериментальные данные по переработке ювелирного сплава 583-й и 375-й пробы.

Переработка сплава 583-й пробы (58,3 % Au , 8,7 % Ag и 33 % Cu).

Этот сплав представляют собой систему (подобно аналогичному по содержанию серебра бинарному золотосеребряному сплаву) до плотности тока 1200 A/m^2 потенциал находится в зоне активного растворения золота, сильной пассивации анода хлоридными пленками и выделения хлора не наблюдается. При увеличении тока до 1600 A/m^2 потенциал анода растет до 1,6-2 В и начинает периодически колебаться, указывая на начало параллельного выделения хлора и пассивации анода. В то же время подобно бинарным золотомедным сплавам при анодном растворении этого тройного сплава наблюдается селективное растворение электроотрицательного компонента (меди) при низких плотностях тока (до 250 A/m^2). И только при плотности тока выше 1000 A/m^2

происходит равномерное травление всех компонентов сплава, а при еще более высоких плотностях тока равное $1500-3000 \text{ A/m}^2$ достигается широкий диапазон стационарного анодного растворения сплава с периодическим колебанием анодного потенциала. Именно этот диапазон плотностей тока и является оптимальным для анодного растворения данного сплава.

Селективное выделение золота из анолита проводилось электрохимическим способом в потенциостатическом режиме на вращающийся титановый стержень при катодном потенциале $0,4 \text{ В}$ (насыщенный водородный электрод), при котором разряд ионов меди еще не происходит. Исходное содержание золота в анолите 73 г/л , конечное $1-3 \text{ мг/л}$. Этот обеззолоченный раствор заливали в катодное пространство первого электролизера. Катодом служила титановая пластина в чехле полипропиленовой сетки. В ходе электролиза на катоде выделялась медь. Осадок был плотным в тонких слоях, но с ростом толщины переходил в губчатый и легко удалялся вместе с сетчатым чехлом. Исходное содержание меди – 42 г/л , конечное – около 1 г/л . Конечная концентрация соляной кислоты в католите – $0,7-1,1 \text{ М}$. После доукрепления раствора HCl до исходной концентрации католит использовался для растворения очередной партии сплава.

Переработка сплава 375-й пробы (37,5 % Au, 12,1 % Ag и 47,3 % Cu).

Поскольку данный сплав отличается от предыдущего более высоким (примерно в 1,5 раза) содержанием Ag и Cu, режим равномерного растворения всех компонентов сплава достигается при более высоких анодных плотностях тока (около 1500 A/m^2 , а режим периодического кратковременного выделения хлора – при анодной плотности тока $2000-3000 \text{ A/m}^2$. Поэтому оптимальный диапазон плотности тока для переработки этого сплава равен $2000-4000 \text{ A/m}^2$ (рис.2).

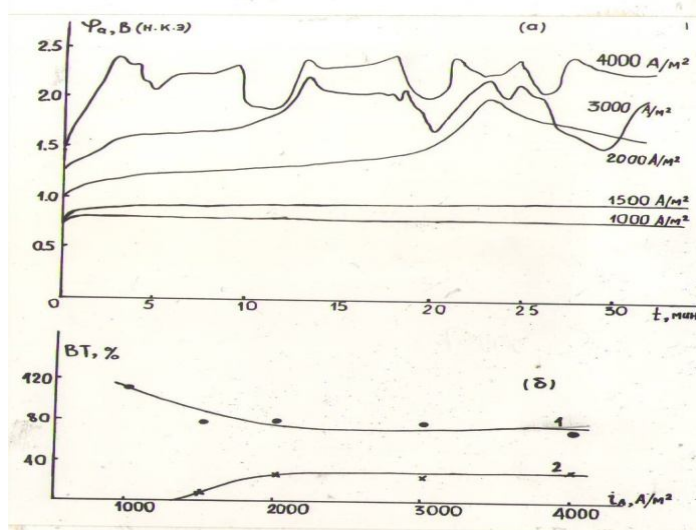


Рис. 2. Изменение анодной поляризации со временем в процессе анодного растворения сплава 375-й пробы с различными плотностями тока (а) и зависимости выхода по току по Cu^{2+} (1) и Au^{3+} (2) (б).

Переработка искусственного тройного сплава с наиболее высоким ожидаемым содержанием серебра (49,8 % Au, 24,5 % Ag и 25,7 % Cu).

Из-за очень высокого содержания Ag пассивационные явления на этом сплаве проявляется наиболее сильно. Так периодическое выделение хлора начинается уже при анодной плотности тока около 250 A/m^2 , область равномерного растворения всех компонентов сплава - $300-600 \text{ A/m}^2$. При дальнейшем увеличении анодной плотности тока растет количество выделяющегося хлора. Поэтому оптимальный диапазон плотностей тока для этого сплава равен $300-500 \text{ A/m}^2$.

Выбор эффективного режима анодного растворения решает только часть проблемы переработки ювелирных сплавов. Другая ее часть связана с быстрым накоплением в растворе ионов меди, которые при проведении процесса без разделения катодного и анодного пространств выделяются на катоде совместно с золотом, препятствуя его очистке. Поэтому требуются дополнительные меры для разделения потоков золота и меди. С этой целью применяются катионо- и анионообменные мембраны (МК-40л и МА-40л). Установлено, что при разделении электродных пространств катионитовой мембраной золото полностью остается в анолите. Медь присутствует в анолите преимущественно в катионной форме и поэтому частично переносится к катоду, хотя число переноса ионов меди невелико: основными переносчиками тока через мембрану являются H^+ и Ka^+ .

Таким образом, на примере трех исследованных сплавов, перекрывающих по содержанию пленкообразующих компонентов обычные отходы 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. IV. Катодная поляризация при электроосаждении золота из тиомочевинных растворов // Изв. СО АН СССР. Сер.хим.наук. 1971. № 4, вып. 2. С.17-20.
3. 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
4. Shor P.S. Пат. США, № 4612093, МКИ C25 C1/06.
5. Зиядуллаев А.Ш., Ишанходжаев С. Изучение закономерностей выделения цветных и благородных металлов электрохимическим методом // Вестник ТашГТУ.-2006.-Вып. 2. С. 118-121.