Тема лекции 10: Процессы переработки техногенного сырья, содержащего благородные металлы

Конспект лекции:

Характеристика основных видов техногенного сырья. Основными особенностями вторичного сырья, содержащего благородные металлы, являются его чрезвычайно обширная номенклатура, широкий интервал изменения содержания извлекаемых элементов, а также многообразие вещественного состава сопутствующих компонентов металлической и неметаллической природы – соли, металлические композиции различной дисперсности, компактные металлические и неметаллические материалы с равномерным и локальным распределением извлекаемых элементов.

К *серебросодержащему сырью* относятся:

1. Лом серебряноцинковых и серебрянокадмиевых аккумуляторов, а также серебряномагниевых элементов. Электроды аккумуляторов представляют собой серебряные и медные, плакированные серебром, сетчатые пластины, наполненные соответственно серебросодержащим (Ag, Ag_2O) и цинксодержащим порошком. Они содержат также посеребренные головки-бороны и серебряные тоководы. В серебряномагниевых элементах положительный электрод выполнен из серебряной сетки или фольги, покрытых слоем хлористого серебра.

2. Лом электрических контактов.

3. Лом серебросодержащих изделий, полученных методами порошковой металлургии, в частности, металлокерамические контакты.

4. Отработанные серебряные катализаторы, содержащие до 70-80 % серебра.

5. Отработанные, пропитанные серебром, материалы (пемза, кварцевый песок, пыль, пудра, ткань, вата и т. п.), содержащие 0,5-20 % серебра.

6. Шламы металлического серебра, получаемые при выделении серебра из отработанных электролитов серебрения и травильных растворов, например, цементацией цинком или алюминием (от 2 до 90 % серебра).

7. Лом изделий с серебросодержащими покрытиями металлов (железо, сталь, вольфрам, молибден, сплавы цветных металлов) и неметаллов (стекло, пластмассы, керамика). Толщина слоя металлического серебра 10-1800 мкм.

8. Металлические и неметаллические порошки (10-99,9 % Ag).

9. Отходы, образующиеся при производстве различных деталей и изделий, а также слитки, выплавленные из этих отходов (до 60 % серебра).

10. Зола сжигания фотоотходов, содержащих металлическое серебро.

11. Бракованные обработанные кино- и фотоматериалы, содержащие металлическое (коллоидное) серебро. Основой их служит триацетатная или тринитроацетатная пленка, желатин, поливиниловый спирт.

12. Бракованные, но не обработанные кино- и фотоматериалы, содержащие на бумажной или ацетатной подложке эмульсионный слой, включающие кроме желатина и поливинилового спирта, коллоидные галогениды серебра.

13. Сульфиды серебра (иногда в смеси с металлическим серебром), получаемые при выделении металла из фиксажных растворов (30-50 % Ag). В состав осадков входят железо, глинозем, кремнезем и органические включения.

14. Осадки бромистого, роданистого и хлористого серебра, которые получают в цехах регенерации серебра кинопленочных и фотобумажных фабрик. Они содержат латексы, оксид алюминия, углекислый калий, битое стекло (35-50 % Ag). Роданистое серебро получается из растворов производства висмута (40-50 % Ag и 10-15 % Bi).

С точки зрения последующей металлургической переработки *золотосодержащее сырье* можно разделить на две группы: 1) золото, серебро и неблагородные металлы; 2) золото, платиновые металлы, серебро и неблагородные составляющие. К материалам первой группы относятся:

а) лом изделий высокопробного золота, ломы ювелирных изделий, содержащих

серебро и медь (до 30 % Ag и до 15 % Cu), а также брак промышленных изделий (легированных серебром и медью сплавов);

б) цементные осадки золота (и серебра), полученные при извлечении металлов из отработанных электролитов золочения, осаждением цинком (до 50 % Au);

в) лом и брак промышленных и ювелирных изделий, содержащий покрытия из золота. Толщина покрытия 2-10 мкм, материалами основы являются тугоплавкие металлы (W, Mo), Ni, Cu, Fe, а также сплавы (например, ковар, %: 1-1,5 Cu, 28-29 Ni, 18-19 Co, ост. – Fe);

г) золотосодержащие материалы, полученные после сжигания золоченного дерева (~0,1 % Au и 0,1 % Ag), снятия золота со стационарных объектов (до 20 % Au) ;

д) шлифовальные порошки, полировочные пасты ювелирного производства (1-8 % Ag, 5-18 % Au), содержащие оксиды Fe, Al, Si, Cr, а также карбиды кремния;

е) шлаки, полученные при плавке полуфабрикатов и вторичного сырья (при его опробовании); содержат до 0,1 % Au и 1 % Ag.

Как правило, все *платиносодержащее сырье* перерабатывают на аффинажных и металлургических предприятиях. К сырью аффинажных заводов относится:

1) лом изделий из платины и сплавов благородных и цветных металлов;

2) отработанные платиновые и палладиевые катализаторы на носителе (не менее 10-15 % платины и палладия);

3) выломки футеровок и дымоходов, пропитанные благородными металлами (0,7-2,0 % Ag и до 0,3-0,5 % Au и платиновых металлов); в состав материалов входят шамот, магнезит, кварц, глины.

Способы переработки техногенного сырья, содержащего благородные металлы. Переработку вторичного и техногенного сырья осуществляют с использованием пиро- и гидрометаллургических процессов, обеспечивающих глубокое и комплексное извлечение всех присутствующих в материале благородных металлов с получением товарных продуктов (в виде вторично аффинированных металлов и полуфабрикатов для обрабатывающих предприятий).

В зависимости от характера сырья применяют несколько разновидностей плавки: 1) плавка на металл; 2) плавка на лигатурный сплав; 3) плавка на медный, медно-никелевый сплав; 4) плавка на свинцовый сплав – веркблей.

Плавке на металл подвергают, как правило, богатые по извлекаемому компоненту материалы с целью приведения партии металла в однородное состояние, ошлакования части примесей, а также получения слитков необходимой конфигурации (форма анода), пригодных для последующих технологических операций и транспортировки. Ошлакование части примесей обеспечивается введением в состав шихты буры, соды, стекла, иногда селитры, для окисления металлических и халькогенидных включений. Процессы переплавки ведут в электрических печах сопротивления, а также в индукционных печах высокой частоты и дуговых электропечах.

Плавке на лигатурный сплав подвергают как исходное сравнительно бедное сырье (аккумуляторный лом, обработанные металлические катализаторы, шламы, содержащие благородные металлы, сплавы), так и продукты гидрометаллургической переработки (цементные осадки, химические соединения – галогениды, роданиды, сульфиды серебра и др.). Целью операции является ошлакование примесей при минимальных потерях благородных металлов со шлаковой фазой, а также образование металлизированной фазы (серебра). Процесс ведут в стационарных или наклоняющихся отражательных печах или в дуговых электропечах. Иногда плавку на лигатурный сплав проводят в тиглях в печах сопротивления или индукционных печах.

Плавке на медный сплав подвергают обычно очень бедные по содержанию благородных металлов материалы (шламы, некоторые виды ломов электронной техники, промпродукты гидро- и пирометаллургической переработки разнообразного вторичного и техногенного сырья). Ее проводят на медеплавильных заводах. Отходы благородных металлов обычно загружают в конвертер в период варки черновой меди.

В последующем благородные металлы выделяются в виде шламов при электролитическом рафинировании меди.

В результате плавки на веркблей золото и серебро сначала аккумулируются в черновом свинце, а далее – на стадии купелирования веркблея извлекаются в сплав благородных металлов.

Кроме того, используются гидрометаллургические методы химического вскрытия сырья, предварительного концентрирования и разделения и, наконец, получения кондиционных по чистоте продуктов (металлов или их химических соединений).

На переделах химического вскрытия применяют три вида растворителей: 1) коллективные растворители, обеспечивающие перевод в раствор основной массы компонентов, присутствующих в материале (хлорные, нитратные растворители); 2) селективные растворители, обеспечивающие перевод в раствор неблагородных металлов (сернокислые и соляно-кислые растворы); 3) селективные растворители, обеспечивающие перевод в раствор благородных металлов, не затрагивая основной массы сопутствующих неблагородных составляющих (водные растворы цианидов щелочных металлов, тиосульфатов, органические растворители).

Предварительное концентрирование и разделение благородных металлов осуществляют с использованием ряда следующих методов: 1) цементации или восстанов-ления с использованием неорганических и органических реагентов; 2) электролитического восстановления; 3) осаждения труднорастворимых солей; 4) сорбции и экстракции.

На стадии получения кондиционных по чистоте продуктов широко применяются осаждение труднорастворимых солей и электролитическое выделение металлов.

Переработка серебросодержащего сырья. Переработка фиксажных растворов. В процессе фиксирования фото- и киноотпечатков более 85 % серебра, присутствующего в светочувствительных материалах, переходит в раствор. В отработанных растворах (фиксажных, отбеливающих, промывных) содержание серебра изменяется от 3 до 16 г/дм^3. Серебро находится в виде устойчивого тиосульфатного комплекса состава $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$. Его константа устойчивости 10^{14}.

Существует несколько методов выделения серебра из фиксажных растворов. К ним относятся осаждение труднорастворимых солей; электролитическое осаждение; цементация; выпаривание с получением сухих солей тиосульфатных соединений.

Осаждение сульфида серебра из фиксажного раствора проводят непосредственным добавлением Na_2S в виде водного 5-10 %-ного раствора из расчета на 1 кг серебра 1,2 кг $Na_2S \cdot 9H_2O$.

В качестве металла-восстановителя при цементации серебра из фиксажных растворов используют алюминий, цинк и железо.

Процесс выделения серебра из фиксажных растворов электролизом известен сравнительно давно и основан на предварительной диссоциации исходных тиосульфатных соединений:

$$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-} \leftrightarrow Ag^+ + 2S_2O_3^{2-}$$

с последующим восстановлением серебра на катоде.

Электролиз ведут с применением нерастворимых анодов. В качестве анодов используют графитовые пластины, катодов – пластины из нержавеющей стали. Электролиз ведут при температуре 20-22 °С до полного выделения серебра из раствора. Напряжение на ванне 5,5-6 В, катодная плотность тока 60-140 А/м^2. В результате получается шламистый, легко сползающий с поверхности электрода, осадок, содержащий 71-75 % металлического серебра; 18-22 % сульфида серебра и до 4-6 % примесей.

Снятие серебра с неметаллических и металлических покрытий. Номенклатура материалов, поверхности которых покрыты слоем металлического серебра, чрезвычайно обширна. Это зеркальный бой, а также лом керамических и пластмассовых изделий, разнообразные отходы, содержащие в своей основе цветные металлы и железо, а также сплавы цветных металлов. Толщина покрытий изменяется в широких пределах (0,5-1800 мкм).

Бой посеребренного стекла обрабатывают в 5 %-ном растворе HCl при отношении ж:т=3:1 во вращающемся герметичном барабане в течение 1-1,5 ч, в результате чего серебряное покрытие отделяется от поверхности стекла и присутствует в пульпе преимущественно в виде дисперсного металла и частично в виде хлорида серебра. Содержимое барабана выгружают через люк в находящийся под барабаном поддон и далее - на наклонный конусообразный деревянный желоб, на котором серебро отделяют от стекла струей горячей воды (50-60 °С). Максимальная высота слоя материала на желобе должна быть не более 100-150 мм. Промывная вода, содержащая дисперсный металл и его хлориды, поступает на тканевый фильтр. Осадок в виде металлического и хлористого серебра направляют на дальнейшую переработку.

Выделение серебра с керамических и пластмассовых материалов (а также посеребренного стекла) можно проводить химическими и электрохимическими методами с получением его водорастворимых соединений. К таким растворителям относятся водные растворы азотной кислоты, цианидов щелочных металлов, тиосульфата натрия. Выщелачивание серебра в цианистых и тиосульфатных средах осуществляют в присутствии окислителя, чаще кислорода воздуха. Можно применять и другие окислители.

Переработка шлама и сплавов. Среди различных типов вторичного и техногенного сырья, а также промпродуктов его металлургической переработки особое место занимают сравнительно бедные по серебру преимущественно шламистые материалы, в состав которых входят цветные металлы (преимущественно медь), а также могут присутствовать золото и иногда платиновые металлы. Учитывая наличие большого количества меди (до 60-70 %), а также других благородных металлов не оправдано обрабатывать данный материал пирометаллургическим способом. В зависимости от состава сырья существует несколько вариантов его переработки.

Для шламов, содержащих кроме серебра цветные и благородные металлы, предложен вариант жидкофазного хлорирования, который осуществляют в растворе серной кислоты (40-80 г/дм^3) в присутствии хлористого натрия (30-40 г/дм^3) при отношении ж:т=1:3. Выщелачивание ведут при температуре 85—95 °С и постоянном перемешивании с подачей газообразного хлора в пульпу, расход которого зависит от состава сырья и составляет 8-10 дм^3/ч. Продолжительность хлорирования 1,5-3 ч. При этом в раствор переходят цветные металлы, золото, платина и железо. Серебро остается в нерастворимом остатке в виде хлорида.

Процесс хлорирования материала осуществляют в трех-, пятикамерном герметичном титановом реакторе. Каждая камера снабжена турбинным перемешивающим устройством. Хлор-газ подают в камеры по ходу движения пульпы. Температуру в аппарате поддерживают с помощью глухого пара, пропускаемого через паровую рубашку. Технология обеспечивает извлечение серебра на 99-99,5 %. Содержание примесей в осадке хлористого серебра не превышает 0,3-0,7 %.

Переработка аккумуляторного лома и других видов серебросодержащего сырья. Плавке на лигатурный сплав подвергают разнообразное серебросодержащее сырье, а также промпродукты его металлургического обогащения. Наряду с металлическим ломом (сплавы, аккумуляторы, дисперсные металлические материалы), перерабатывают химические соединения металла (галогениды, сульфиды, роданиды и оксиды). Обычно в состав шихты вводят одновременно несколько видов отходов в самых различных соотношениях. Основным производственным оборудованием являются электродуговые печи, мощность которых изменяется от 25 до 650 кВт. В разное время для этой цели использовались индукционные и тигельные электропечи. Что касается дуговых печей, то средняя продолжительность плавки в них составляет 2-2,5ч при расходе электроэнергии 9000-9200 кВт·ч на 1 т выплавляемого серебра. Содержание серебра в шлаке достигает 1,5-1,6 %, в возгонах и пылях – до 4 %.

По сравнению с обычными дуговыми печами более эффективней использование печей с погруженными в шлак электродами. Учитывая многообразие перерабатываемого

материала, процесс загрузки шихты в расплавленную шлаковую ванну осуществляют следующим образом. Вначале в шлаковую ванну загружают мелкодисперсные материалы (серебряные порошки, шламы, золы, химические соединения серебра), а затем на них загружают более крупное, кусковое сырье, которое прикрывает и притапливает в шлаке дисперсные компоненты шихты. Последнее обеспечивает сокращение пылевыноса ценных составляющих. Большим преимуществом данного вида плавки является то, что появилась возможность переплавлять без предварительной подготовки самые разнообразные виды вторичного и техногенного сырья и таких промпродуктов, как аккумуляторный лом. Кроме того, сокращается продолжительность плавки на 25 %, уменьшается выход шлака на 1 т выплавляемого серебра в 2,4 раза при снижении содержания серебра в шлаке в 4,3 раза (0,36 %). Расход электроэнергии на 1 т выплавленного металла уменьшается в 2,9 раза и составляет 3000-3200 кВт·ч. Снижается унос серебра с пылями в 2,6 раза.

Переработка золотосодержащего сырья. Золотосодержащее вторичное и техногенное сырье перерабатывают гидро- и пирометаллургическими методами. В частности широкое использование получили методы хлорной металлургии (в царской водке и жидкофазное хлорирование). В случае использования царской водки процесс осуществляют в фарфоровых реакторах с электроподогревом и периодическим перемешиванием. Температура растворения 90-95 °С. Продолжительность операции зависит от типа перерабатываемого сырья. Так, в случае компактных материалов растворение длится в течение 10-12 ч, шламистых 2-4 ч. Процесс сопровождается интенсивным выделением газообразных продуктов – оксидов азота, хлора.

В свою очередь жидкообразное хлорирование реализуется в герметичном реакторе, выполненном из титана, с подогревом и перемешиванием. В качестве растворителя могут быть использованы водные растворы HCl (35-45 г/дм^3) или H_2SO_4 (25-30 г/дм^3) с добавлением хлористого натрия (40-50 г/дм^3) и барботированием через пульпу хлор-газа (40-50 дм^3/ч). Температура реакционной смеси 100-120 ºС.

Характерной чертой растворения в царской водке и жидкофазного хлорирования является получение воднорастворимых хлоридных соединений золота, а также цветных металлов и железа. Только серебро остается в нерастворимом остатке в виде AgCl.

Применительно ко вторичному и техногенному золотосодержащему сырью известно использование ряда водных и неводных растворителей. К ним относятся водные растворы иодного и иодистого железа, солянокислые растворы железных квасцов, а также хлорного железа и двухлористой меди. Известно применение водных растворов роданистых соединений натрия и аммония и тиомочевины в присутствии окислителей – кислорода, перекисей натрия или бария, азотнокислого натрия. Из неводных растворителей следует назвать спиртовый (эфирный) раствор молекулярного иода, а также растворы органических сульфидов, содержащие I_2 или двухлористую медь.

Из пирометаллургических методов переработки золотосодержащего сырья наибольшее распространение получила плавка на верклей. В зависимости от содержания в сырье извлекаемого компонента, а также вещественного состава реализуется несколько видов плавки. При содержании в материале 0,4 % и более золота (шламы, золы, сора и др.) применяют тигельную плавку, при 0,1-0,4 % Au плавку ведут в отражательных печах, при содержании металла менее 0,1 % - в шахтных печах.

Переработка платиносодержащего сырья. Платиновые металлы применяют в значительном количестве в качестве катализаторов ряда химических и нефтехимических процессов. Это прежде всего относится к платине и палладию.

В качестве основных по массе компонентов катализаторов используют оксид алюминия (γ- и α-модификаций), силикагель, алюмосиликаты, активированный уголь, графит, минеральные продукты (пиролюзит) и другие материалы. Платиновые и палладиевые катализаторы на основе оксида алюминия – это преимущественно гранулы цилиндрической (диаметр 2-12 мм, высота 2-10 мм) и шарообразной (диаметр 3-5 мм)

формы, а также компактные сотово-сетчатые изделия. Содержание платины и палладия изменяется в пределах 0,05-10 % (по массе). Как правило, металлизированная фаза распределена неравномерно по всему объему носителя и сосредоточена в поверхностном слое. Степень проникновения составляет 25-35 % от объема гранул. Предполагается, что платина и палладий присутствуют в катализаторе в рентгеноаморфном состоянии. Размер частиц не превышает 5,0 нм. При этом возможно взаимодействие атомов платины и палладия с алюминием кристаллической решетки оксида.

Существующие методы переработки вышедших из употребления платиновых и палладиевых катализаторов на основе оксида алюминия условно можно разделить на две группы: 1) методы, обеспечивающие растворение основы (Al_2O_3) с получением концентрата благородных металлов; 2) методы, обеспечивающие извлечение благородных металлов, не затрагивая при этом основы.

К первой группе методов относятся различные варианты сульфатизации.

Во второй группе методов применены в основном приемы хлорной металлургии, обеспечивающие образование простых, а также комплексных хлоридов платины и палладия с переводом их соответственно в газовую фазу или раствор. Оксид алюминия при этом остается индиферентным к воздействию хлор-агентов. Имеются сведения о жидкофазном, твердофазном хлорировании и хлоридовозгонке.

Контрольные вопросы:

1. Приведите примеры вторичного сырья благородных металлов.

2. Приведите примеры техногенного сырья благородных металлов.

3. Разновидности плавки при пирометаллургической переработке вторичного и техногенного сырья благородных металлов.

4. Классификация растворителей для химического вскрытия лома и отходов благородных металлов.

5. Основные способы концентрирования и разделения благородных металлов.