Современный промышленный опыт применения вакуумной дистилляции серебра для разделения золотосеребряного сплава

УДК 669.22:66.048.5

А. И. Хлебников



А. И. ХЛЕБНИКОВ,
главный металлург,
эл. почта: a.khlebnikov@ezocm.ru,
ООО «ЕЗ ОЦМ — ИНЖИНИРИНГ»,
Верхняя Пышма, Россия

Современная ситуация на высококонкурентном рынке драгоценных металлов и государственные требования к использованию экологически чистых и безопасных технологий на аффинажном производстве благородных металлов диктуют предприятиям условия, при которых жизненно важным становится освоение инновационных технологий.

На ОАО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов» уже более 20 лет проводят отгонку серебра и летучих примесных металлов из золотосеребряных сплавов, сплава Доре с содержанием серебра 10–60 % методом вакуумной дистилляции. Практический опыт и полученные данные использованы для создания современных вакуумных установок в сотрудничестве с итальянской фирмой IKOI Srl Unipersonale. Выпускаемое оборудование позволяет перерабатывать от нескольких до десятков килограммов золотосеребряных сплавов и сплава Доре в течение одного технологического цикла. В зависимости от состава и массы загружаемого исходного сырья для переработки весь технологический цикл может длиться 40–90 мин, после этого он повторяется, выход годного при этом >98 %. Установка работает в круглосуточном режиме при достаточно больших объемах исходного сырья, поступающего на переработку. Рассматриваемый способ разделения золотосеребряных сплавов имеет конкурентные преимущества, позволяющие переработчику существенно сократить расходы на оборотный металл, снизить операционные затраты и минимизировать опасные выбросы в рабочую зону и окружающую среду.

Ключевые слова: *золотосеребряный сплав, драгоценные металлы, аффинаж, электролиз, сплав Доре, процесс Миллера, гидрохлорирование, индукционная печь, вакуумная дистилляция.*

Для аффинажа золота широкое распространение получили процессы электролитического рафинирования, химического разделения посредством перевода металлов в раствор с последующим их восстановлением или осаждением и пирометаллургической очистки. В качестве стандартных операций на предприятиях применяют [1]: кислотный аффинаж, хлорирующую плавку (процесс Миллера), электролиз золота и серебра, гидрохлорирование, купелирование.

Использование конкретного метода зависит от состава и качества исходного сырья, содержания примесей, экологических факторов и ситуации на рынке драгоценных металлов. Несмотря на широкий спектр доступных технологий, серьезные затруднения вызывает разделение золотосеребряного сплава (сплава Доре) с содержанием серебра 15–60 %. Сплав такого состава нельзя растворить в кислотах химически и электролитически вследствие образования пассивирующих пленок хлорида серебра (в царсководочных и солянокислых растворах) и металлического золота (в азотнокислых растворах).

Как правило, данная проблема не возникает при переработке шламов рафинирования цветных металлов из-за высокого (~90 %) содержания серебра в сплаве, электролитическое рафинирование которого не вызывает затруднений. На крупных предприятиях, получающих сырье от различных поставщиков, состав сплава усред-

© А. И. Хлебников, 2014

няют, смешивая материалы из разных источников для достижения необходимой концентрации серебра.

На ряде предприятий широко применяют хлорирование металла в расплаве (процесс Миллера). Процесс не лимитируется содержанием серебра или формой нахождения исходного материала. Сущность метода заключается в продувке хлора через расплавленное черновое золото. Образующиеся расплавленные хлориды неблагородных металлов и серебра не растворяются в металлическом золоте и, имея меньшую плотность, всплывают на поверхность расплава. Часть хлоридов серебра и золота при этом улетучивается, и металл теряется безвозвратно [2]. Однако применение хлора требует использования специального, стойкого к коррозии оборудования, а также значительных капитальных затрат на его утилизацию, очистку и обеспечение безопасности для персонала.

Альтернативой хлорированию является корректировка состава поступающего в переработку сплава серебром или золотом до требуемых технологических параметров с получением золота (содержащего ≤15,0 % Ag) и серебра (минимальное содержание 80,0–85,0 %), пригодных для электролиза либо химического растворения. Применение данного метода ограничивается необходимостью иметь большие объемы драгоценных металлов, находящихся в технологическом цикле, что, несомненно, повышает стоимость аффинажа.

С начала 1990-х гг. в условиях изменившейся экономической ситуации в стране ОАО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов» (ОАО ЕЗ ОЦМ) уделяет все большее внимание аффинажным процессам. Находясь в самом центре города с почти полуторамиллионным населением, завод не имел права применить процесс хлорирования. В то же время не было избытков золота и серебра, которые предприятие могло бы вложить в технологический цикл аффинажа с целью корректировки химического состава сырья. Было совершенно понятно, что



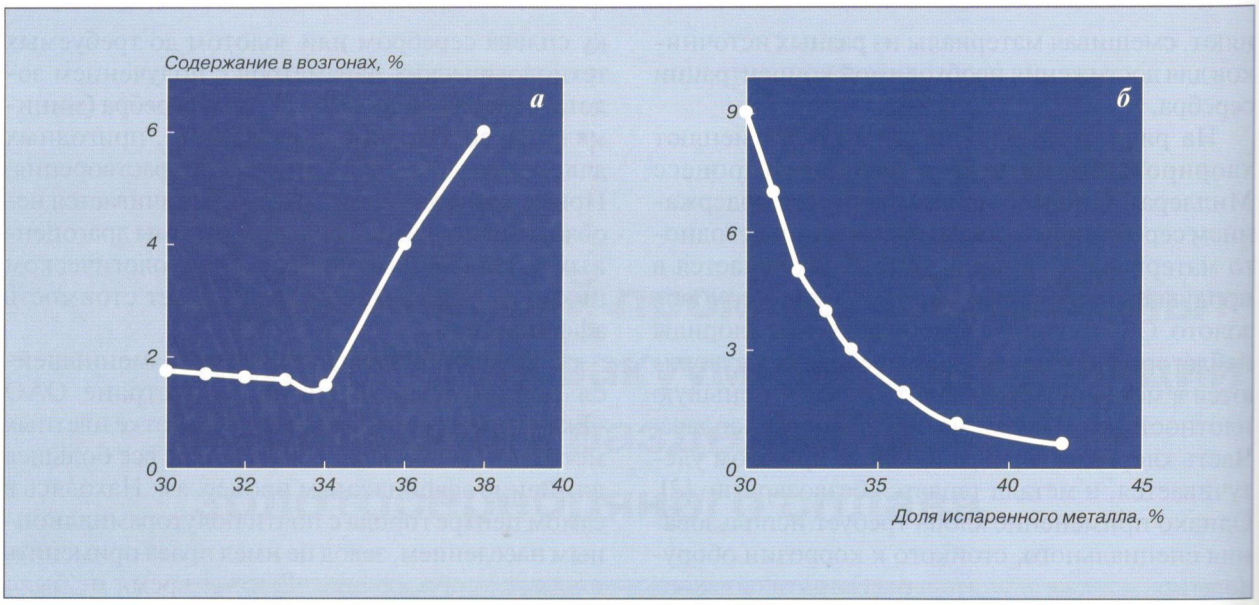


Рис. 1. Зависимость содержания палладия (*а*) и серебра (*б*) в возгонах от массы испаренного металла

Таблица 1
Зависимость давления насыщенного пара металлов от абсолютной температуры

Металл	Температура, К	Давление, Па
Au	1143	$133{,}3 \cdot 10^{-5}$
	1219	$133{,}3 \cdot 10^{-4}$
	1305	$133{,}3 \cdot 10^{-3}$
	1404	$133{,}3 \cdot 10^{-2}$
	1520	13,33
	1656	133,3
	1819	1333
	2018	13 330
Ag	1289	133,3
	1415	1333
	1569	13 330
Pd	1738	133,3
	1918	1333
	2140	13 330
Pt	2326	133,3
	2534	1333
	2782	13 330
Rh	1966	$133{,}3 \cdot 10^{-2}$
	2114	13,33
	2287	133,3
	2491	1333
	2734	13 330

необходим технологический процесс, отвечающий следующим требованиям:

- максимальная экологическая безопасность производства;
- отсутствие дополнительных вложений золота и серебра в процесс;
- минимальные потери драгоценных металлов в ходе переработки;
- высокая степень механизации и автоматизации оборудования.

С учетом многолетнего опыта работы на вакуумных установках ОКБ-880, УЭ-193, С-3176, С-2282 специалисты завода разработали ряд технологий, основанных на вакуумном рафинировании металлов, для очистки иридия [3] и платиновых сплавов [4, 5]. На вакуумных индукционных установках «Гном», «Кристалл-704» и ВИП-160 внедрен способ извлечения благородных металлов в высоком вакууме при нагревании, основанный на различном парциальном давлении насыщенных паров металлов. Метод использовали для получения золотосеребряного сплава из отходов полировки ювелирных изделий. Технология предусматривала дистилляционную отгонку золота и серебра из шлифовальных порошков. Процесс характеризовался высокой степенью извлечения благородных металлов из исходного сырья: >97 % золота и 99 % серебра. Полученные возгоны содержали до 90 % драгоценных металлов и могли быть переработаны традиционными методами аффинажа [6, 7].

В результате исследований по разделению палладиевых сплавов ПдСрМ-36-4, содержащих серебро и медь, предложены режимы вакуумной дистилляции сплава с целью получе-

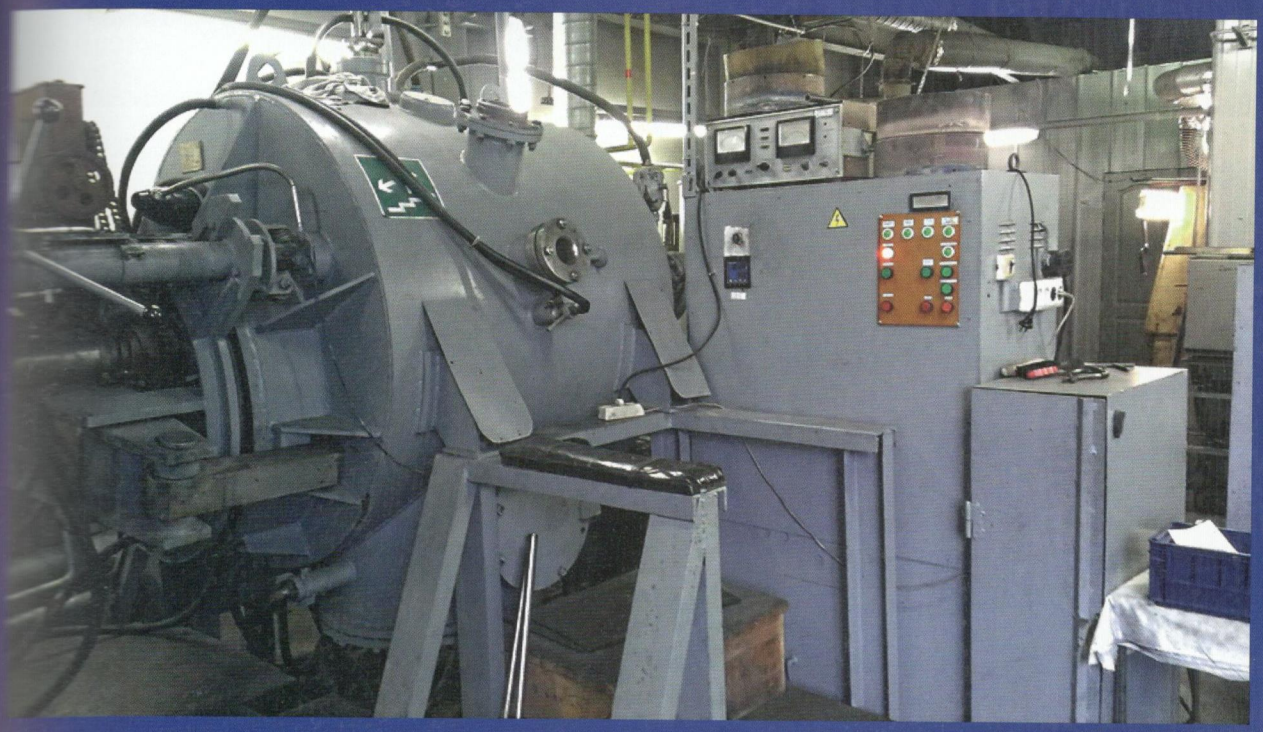


Рис. 2. Установка вакуумной дистилляции



Рис. 3. Золотой слиток после вакуумной дистилляции



Рис. 4. Серебряные возгоны после вакуумной дистилляции

Таблица 2
Составы золотого и серебряного сплавов после вакуумной дистилляции

Образец	Золотосеребряный сплав			Золотой сплав после вакуумной дистилляции			Серебряный сплав после вакуумной дистилляции		
	масса, г	содержание, %		масса, г	содержание, %		масса, г	содержание, %	
		Au	Ag		Au	Ag		Au	Ag
1	60 027,7	66,02	31,18	40 806,7	93,80	2,22	19 114,8	2,19	95,87
2	59 165,3	61,90	35,28	38 315,4	92,22	3,66	20 721,3	2,40	95,76
3	71 643,6	69,76	26,52	55 215,0	93,57	3,92	16 247,9	2,48	94,05
4	83 574,5	67,83	26,92	63 236,6	91,70	3,08	19 523,3	1,61	95,36
5	93 547,4	74,15	22,75	73 148,6	92,46	1,85	20 177,0	3,79	93,32

ния двух продуктов. При условии испарения 32–34 % от первоначальной массы металла первым продуктом является палладий с содержанием до 7 % (мас.) Cu и до 5 % (мас.) Ag, вторым продуктом испарения является серебро, содержащее до 1,5 % (мас.) Pd и до 0,4 % (мас.) Cu. Полученные продукты направляли на аффинаж палладия и электролитическое получение серебра. Испарение металла проводили в течение 30–60 мин в вакууме при остаточном давлении $133{,}3 \cdot 10^{-4}$ Па (рис. 1) [7].

Накопленный опыт позволил усовершенствовать установку ВИП-160, и начиная с середины 1990-х гг. сплав Доре и шлиховое золото с высоким содержанием серебра стали перерабатывать методом вакуумной дистилляции. Данный процесс представляет собой подготовительную аффинажную операцию, выполняемую для снятия ограничения на состав исходного сырья (содержание серебра в золотосеребряном сплаве). Способ позволяет разделить металлы посредством возгонки более летучего серебра за одну или несколько фаз и собрать серебро с помощью дистилляции в водоохлаждаемом сборнике. Дистилляционный метод основан на разделении металлов при испарении (конденсации) за счет различия в давлениях насыщенных паров в зависимости от температуры (табл. 1). При рабочей температуре 1289–1569 К парциальное давление серебра в 1000 раз больше, чем золота. Это различие определяет величину относительной летучести отделяемого компонента (применительно к процессу рафинирования ее называют коэффициентом разделения).

Технология вакуумной дистилляции серебра является полностью автоматизированной и аппаратурно представлена (рис. 2):

- индукционной плавильной печью;
- герметичной камерой высоковакуумного давления с водоохлаждением;
- холодильником для восстановления возгонов серебра;
- индуктором;
- генератором мощности для индуктора плавления;
- системой вакуумных насосов;
- блоком управления и программирования;
- централизованной системой охлаждения;
- контрольно-измерительной аппаратурой.

Поступающее на предприятие давальческое сырье предварительно подвергают приемной плавке с целью точного определения содержания драгоценных металлов для последующего расчета с поставщиками. В процессе плавки от тщательно перемешанного расплава отбирают огнежидкую пробу. После получения данных химического анализа металл с содержанием серебра >10 % направляют на вакуумную дистилляцию. Производительность установки составляет >200 кг/сут. Максимальная загрузка на действующей установке — 10 кг. В зависимости от содержания серебра и легколетучих примесей процесс может протекать 10–40 мин в вакууме при остаточном давлении $133{,}3 \cdot 10^{-4}$ Па.

В результате вакуумной дистилляции происходит разделение сплава на два продукта: золотой слиток (рис. 3) и серебряные возгоны (рис. 4) в виде металлической друзы или плотного мелкого порошка. Среднее содержание се-

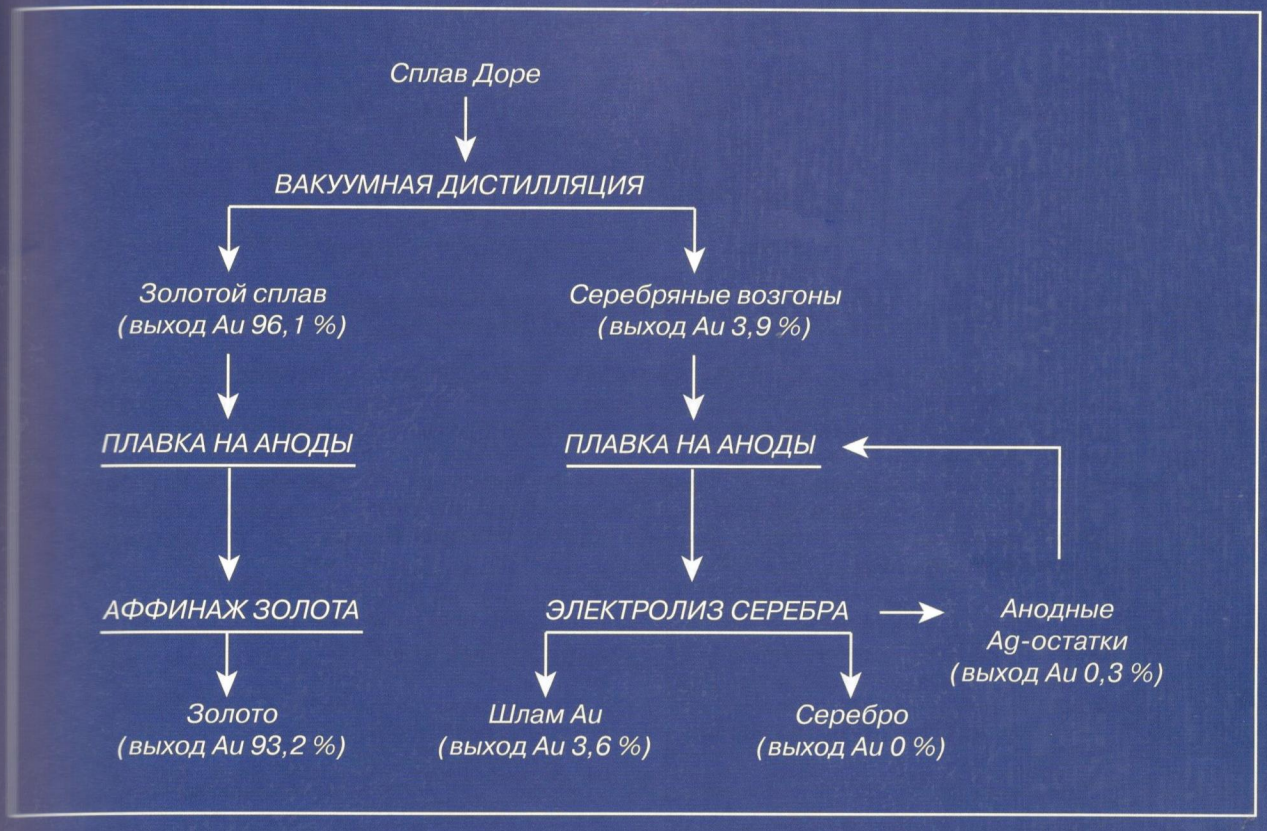


Рис. 5. Принципиальная технологическая схема переработки сплава Доре с применением вакуумной дистилляции

ребра в золотом сплаве составляет 1–5 % и определяется длительностью процесса и концентрацией золота в возгонах. Полученный золотой сплав поступает на царсководочное растворение для последующего аффинажа (табл. 2). Серебряные возгоны переплавляют, изготавливают из них аноды и подвергают их электролитическому рафинированию. Содержащееся в возгонах золото (обычно 1–4 %) при электролизе выпадает в шлам, и его возвращают в голову процесса. При значительном содержании легкоплавких и легколетучих примесей процесс может протекать в две стадии: первая предполагает отгонку из расплава легкоплавких и легколетучих примесей, а на второй проводят разделение золота и серебра.

Рассматриваемая технология вакуумной дистилляции серебра (рис. 5) не имеет аналогов в практике аффинажа золотосеребряных материалов, так как позволяет решить ряд важных для переработчиков задач и имеет выраженные экономические преимущества:

- высокую скорость переработки золотосеребряного сплава;
- низкое значение интегральных операционных затрат;
- большой выход годного металла;
- отсутствие опасных выбросов в рабочую зону и окружающую среду;
- легкость внедрения технологии в цикл любого аффинажного предприятия, применяющего электрохимическую или кислотную технологию переработки.

На сегодня ОАО ЕЗ ОЦМ и его дочерняя компания ООО «ЕЗ ОЦМ — ИНЖИНИРИНГ» совместно с итальянской компанией IKOI Srl Unipersonale, являющейся мировым лидером в области исследования и разработки инновационных технологий термической обработки драгоценных металлов, в производстве оборудования для аффинажного и ювелирного производства, завершили патентование технологии и оборудования для вакуумной дистилляции серебра.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Масленицкий И. Н., Чугаев Л. В., Борбат В. Ф.** и др. Металлургия благородных металлов : учебник для вузов / под ред. Л. В. Чугаева. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Металлургия, 1987. — 432 с.
2. **Котляр Ю. А., Меретуков М. А., Стрижко Л. С.** Металлургия благородных металлов : учебник. Кн. 2. — М. : МИСИС, Издательский дом «Руда и Металлы», 2005. — 392 с.
3. **Пат. 2115752 РФ, МПК⁶ С 22 В 11/02, 9/16.** Способ пирометаллургического рафинирования платиновых сплавов / Мазалецкий А. Г., Ермаков А. В., Сивков М. Н., Никифоров С. В., Тимофеев Н. И., Дмитриев В. А., Хлебников А. И. ; заявитель и патентообладатель ОАО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов» ; заявл. 30.09.1997 ; опубл. 20.07.1998.
4. **Пат. на полезную модель 9449 РФ.** Устройство для разделения компонентов сплава, преимущественно на основе благородного металла / Третьяков С. Н., Тимофеев Н. И., Дмитриев В. А., Ермаков А. В., Сивков М. Н., Горюшин Г. В., Спиридонов М. В. ; заявл. 10.08.1998 ; опубл. 16.03.1999.
5. **Пат. 2086685 РФ, МПК⁶ С 22 В 11/02, 7/00.** Способ пирометаллургического рафинирования золото- и серебросодержащих отходов / Ермаков А. В., Сивков М. Н., Никифоров С. В., Мазалецкий А. Г., Горбатова Л. Д., Дмитриев В. А., Матюхин П. А., Афанасьев О. Ю., Масленников В. С. ; заявитель и патентообладатель ОАО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов» ; заявл. 14.12.1995 ; опубл. 10.08.1997.
6. **Ермаков А. В., Сивков М. Н., Кузьменко Г. Ф., Третьяков С. Н.** Исследование процессов и разработка технологии извлечения золота и серебра из отходов ювелирного производства методом вакуумной дистилляции // Производство и эксплуатация изделий из благородных металлов. — Екатеринбург : УрО РАН, 1997. С. 60–63.
7. **Тимофеев Н. И., Ермаков А. В., Сивков М. Н., Кузьменко Г. Ф., Третьяков С. Н., Лысенко А. А.** Разработка экологически безопасной технологии разделения благородных металлов по степени испарения в вакууме в зависимости от температуры // Производство и эксплуатация изделий из благородных металлов. — Екатеринбург : УрО РАН, 1997. С. 56–60.

ЦМ

Tsvetnye metally (Non-ferrous metals). 2014. No. 7. pp. 41–48.

MODERN INDUSTRIAL EXPERIENCE OF APPLICATION OF VACUUM DISTILLATION OF SILVER FOR SEPARATION OF GOLD-SILVER ALLOY

Information about authors

A. I. Khlebnikov[1], Chief Metallurgist,
e-mail: a.khlebnikov@ezocm.ru

[1] JSC "Ekaterinburg Non-Ferrous Metals Processing Plant", Ekaterinburg, Russia.

Abstract

Modern highly competitive precious metals market environment and state standards for ecologically sound and safe technologies, applied to refining plants, set their own conditions, which are very important for the plants for development and introduction of innovations.

The JSC "Ekaterinburg Non-Ferrous Metals Processing Plant" has more than 20 years of experience of silver and free-flowing impurity metals distillation from gold-silver alloys and Dore gold with silver content from 10% to 60%, via vacuum distillation.

Empirical experience and collected data were used for development of modern vacuum facilities in cooperation with Italian company IKOI Srl Unipersonale.

The produced equipment allows to process from several kilograms to several tens of kilograms of gold-silver alloys and Dore gold within one technological cycle.

Complete technological cycle may take 40–90 minutes (depending on composition and mass of fed material), with its following repeat, thus the recovery constitutes more than 98%.

If raw material quantity for the processing is sufficiently large, the working time can be set to 24 hours.

Method of gold-silver alloys separation, described in this article, has apparent competitive advantages, which allow to reduce metal investments, OPEX, and to minimize the release of toxic emissions to working area and environment.

This article can be useful for refining plants' managers and technical specialists, involved in separation of precious metals and alloys.

Key words: gold-silver alloy, precious metals, affinage, electrolysis, Dore gold, Miller process, hydrochlorination, inductive furnace, vacuum distillation.

References

1. Maslenitskiy I. N., Chugaev L. V., Borbat V. F. et al. *Metallurgiya blagorodnykh metallov : uchebnik dlya vuzov* (Metallurgy of noble metals : tutorial for universities). Under the editorship of L. V. Chugaev. Second edition, revised and enlarged. Moscow : Metallurgiya, 1987. 432 p.
2. Kotlyar Yu. A., Meretukov M. A., Strizhko L. S. *Metallurgiya blagorodnykh metallov : uchebnik. V dvukh knigakh. Kniga 2* (Metallurgy of noble metals : tutorial. In two volumes. Book 2). Moscow : MISiS, "Ore and Metals" Publishing House, 2005. 392 p.
3. Mazaletskiy A. G., Ermakov A. V., Sivkov M. N., Nikiforov S. V., Timofeev N. I., Dmitriev V. A., Khlebnikov A. I. *Sposob pirometallurgicheskogo rafinirovaniya platinovykh splavov* (Method of pyrometallurgical refining of platinum alloys). Patent RF, No. 2115752, MPK⁶ C 22 B 11/02, 9/16. Applicant and patent-holder: JSC "Ekaterinburg Non-Ferrous Metals Processing Plant". Applied: September 30, 1997. Published: July 20, 1998.
4. Tretyakov S. N., Timofeev N. I., Dmitriev V. A., Ermakov A. V., Sivkov M. N., Goryushin G. V., Spiridonov M. V. *Ustroystvo dlya razdeleniya komponentov splava, preimushchestvenno na osnove blagorodnogo metalla* (Unit for separation of alloy components, preliminary on the basis of noble metal). Useful patent RF, No. 9449. Applied: August 10, 1998. Published: March 16, 1998.
5. Ermakov A. V., Sivkov M. N., Nikiforov S. V., Mazaletskiy A. G., Gorbatova L. D., Dmitriev V. A., Matyukhin P. A., Afanasev O. Yu., Maslennikov V. S. *Sposob pirometallurgicheskogo rafinirovaniya zoloto- i serebrosoderzhashchikh otkhodov* (Method of pyrometallurgical refining of gold- and silver-containing wastes). Patent RF, No. 2086685, MPK⁶ C 22 B 11/02, 7/00. Applicant and patent-holder: JSC "Ekaterinburg Non-Ferrous Metals Processing Plant". Applied: December 14, 1995. Published: August 10, 1997.
6. Ermakov A. V., Sivkov M. N., Kuzmenko G. F., Tretyakov S. N. Issledovanie protsessov i razrabotka tekhnologii izvlecheniya zolota i serebra iz otkhodov yuvelirnogo proizvodstva metodom vakuumnoy distillyatsii (Research of processes and development of technologies of extraction of gold and silver from jewelery production wastes by vacuum distillation method). *Proizvodstvo i ekspluatatsiya izdeliy iz blagorodnykh metallov* (Production and exploitation of products, made of noble metals). Ekaterinburg : Ural Department of Russian Academy of Sciences, 1997. pp. 60–63.
7. Timofeev N. I., Ermakov A. V., Sivkov M. N., Kuzmenko G. F., Tretyakov S. N., Lysenko A. A. Razrabotka ekologicheski bezopasnoy tekhnologii razdeleniya blagorodnykh metallov po stepeni ispareniya v vakuume v zavisimosti ot temperatury (Development of ecologically safe technology of separation of noble metals, according to the grade of evaporation in vacuum, depending on the temperature). *Proizvodstvo i ekspluatatsiya izdeliy iz blagorodnykh metallov* (Production and exploitation of products made of noble metals). Ekaterinburg : Ural Department of Russian Academy of Sciences, 1997. pp. 56–60.