

RECYKLING ZŁOTA I PLATYNOWCÓW

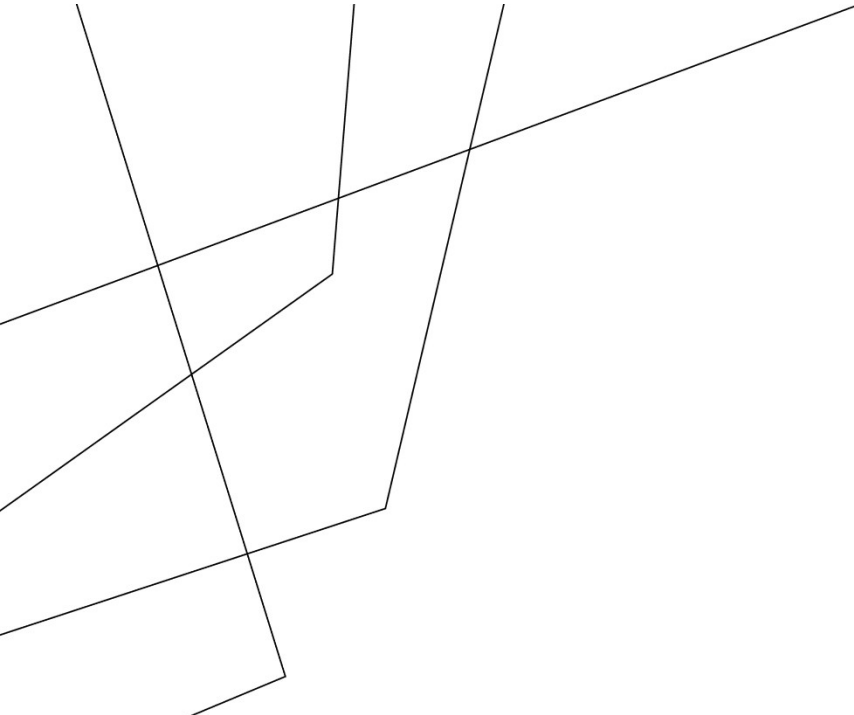
RYS HISTORYCZNY

1. Złoto jest znane człowiekowi od ok. 8000 p.n.e
2. Było szeroko stosowane w czasach starożytnego Egiptu
3. Pierwsze złote monety pojawiły się ok. 600 lat p.n.e.
4. Rozwój produkcji złota nastąpił w XVIII wieku (Rosja, Ameryka, Australia)
5. Największe pokłady złota znaleziono w Afryce Południowej pod koniec XIX wieku
6. Obecnie roczna produkcja złota kształtuje się na poziomie 2100 – 2600 ton

WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE ZŁOTA

Właściwość	Wartość
Temperatura topnienia	1064,4 °C
Temperatura wrzenia	2857 °C
Przewodność cieplna (0 °C)	3,14 W/(cmK)
Prężność par w 1064,4 °C	0,002 Pa
Gęstość (20 °C)	19,3 g/cm ³
Przewodność elektryczna (0 °C)	0,452 x 10 ⁶ (1/Ωcm)
Ciepło właściwe (0 °C)	0,128 J/gK
Ciepło topienia (0 °C)	12,7 kJ/mol
Ciepło parowania	334,4 kJ/mol
Wytrzymałość na rozciąganie	127,5 M/mm ²

Złoto jest miękkim metalem, kowalnym. Można go rozwałcować do folii o grubości kilku atomów.



WŁAŚCIWOŚCI CHEMICZNE ZŁOTA

Niska reaktywność złota

W warunkach normalnych nie reaguje z wodą, powietrzem, azotem, wodorem, chlorem, jodem, siarką i siarkowodorem.

Nie jest rozpuszczalne w większości kwasów nieorganicznych i praktycznie wszystkich kwasach organicznych.

Reakcje w których rozpuszcza się złoto

Złoto może rozpuszczać się w:

1. Bardzo stężonym kwasie azotowym,
2. W kwasie solnym z dodatkiem utleniaczy (np. kwas azotowy, chlorowce, nadtlenek wodoru, kwas chromowy (VI)),
3. W roztworach cyjanków metali alkalicznych w obecności utleniaczy,
4. W tiosiarczanie sodu w obecności tlenu,
5. W roztworach peroksodiosiarczanych metali alkalicznych,
6. Reaguje z ponadtlenkami metali alkalicznych z utworzeniem złocianów.

Związki międzymetaliczne

Złoto tworzy związki między metaliczne z cynkiem, ołowiem i miedzią. Cynk pozwala sunąć złoto z ołowiu.

Rtęć ze złotem tworzy amalgamaty, z których rtęć odpędza się w wysokich temp.



STOPY ZŁOTA

W Polsce wyróżnia się 6 cech podstawowych stopów złota w zależności od zawartości czystego złota w próbce o wadze 1000 g.

Cecha 1 zawiera 960 g złota w próbce, cecha 6 zawiera 333 g złota w próbce.

Zawartość złota podaje się też w karatach (cecha/1000x24).

Stopy Au-Ag-Cu

Najczęściej stosowane do wyrobu biżuterii. Różny udział poszczególnych metali ma wpływ na kolor stopu. A w procesie starzenia (podgrzanie do ok. 300 °C), następuje utwardzenie stopu (i rozdział na dwie frakcje Au-Ag i Au-Cu).

Stopy te stosuje się też w stomatologii – dobre właściwości mechaniczne po procesie starzenia.

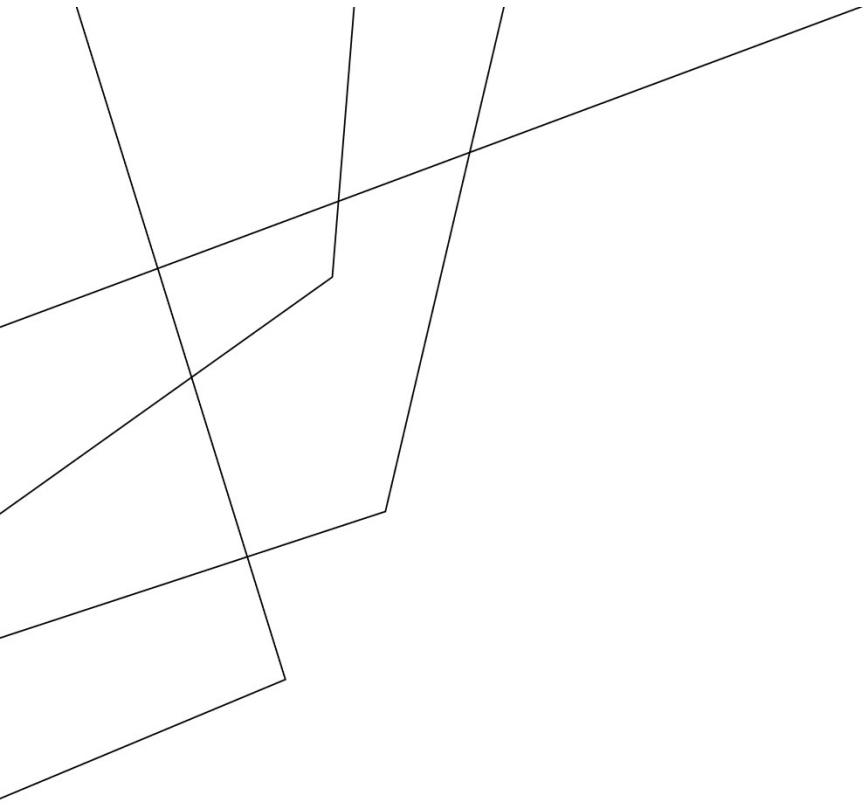
Stopy Au-Cu

Stosowane do wyrobu złotych monet.

Stopy zawierające 80% Au, 20% Cu z śladami niklu lub platyny stosuje się do lutowania rur pracujących w próżni – bo nie mają tendencji do pęknięcia i dobrze zwilżają inne metale.

Stopy Au-Ag

Do wyrobu styków elektrycznych. Zawierają niewielkie ilości platyny lub palladu. Stopy te pozwalają na otrzymywanie bardzo cienkich folii.



STOPY ZŁOTA C.D.

Stopy Au-Ni

Do produkcji biżuterii. Podatna na obróbkę cieplną. Dodatek rodu poprawia kolor i ułatwia obróbkę mechaniczną.

Stopy Au-Pt

Podobnie jak w stopach z niklem. Trochę utrudnione odlewanie tych stopów, można poprawić dodatkiem palladu.

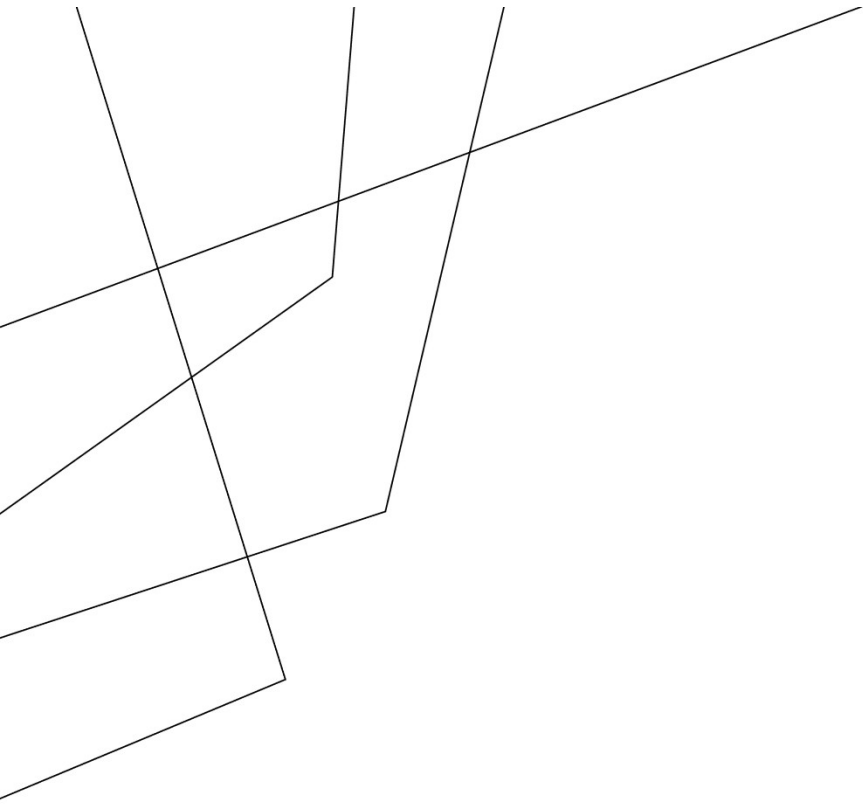
Stopy Au-Ag-Pd

Stopy miękkie i plastyczne, odporne na korozję. Stosuje się je do lutowania elementów platynowych.

Dodatek innych platynowców pozwala na zastosowanie ich w stomatologii i do wyrobu styków elektrycznych.

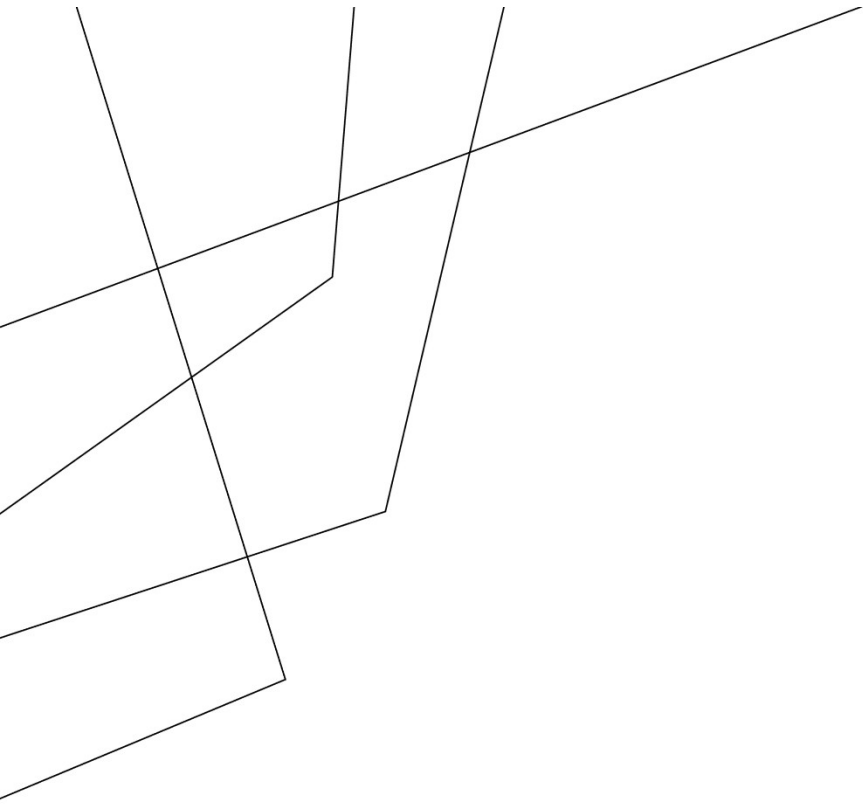
Stopy Au-Cu-Ni

Stosowane w dużych ilościach w elektronice do wykonywania połączeń elektrycznych pracujących w wysokiej próżni.



ZŁOŻA I ZASOBY ZŁOTA

1. Samorodki złota – występowały na Uralu, w dolinie Renu, na Alasce i w Kalifornii
2. Złóża złota utworzone na drodze hydrotermalnej – z wodnego roztworu złota. Obecnie to większość pokładów złota. Zawartość złota w tych pokładach, to ok. 12 ppm, a głębokość zalegania do 4000 m. Te złóża to ok. 1/3 światowych zapasów złota.
3. Złoto zawarte w rudach miedzi (do ok. 1 ppm). Polskie rudy zawierają od 0,1 do 0,1 ppm. Szacuje się, że obecnie odzyskuje się tylko 10-20% złota ze złóża pierwotnego. Większość pozostaje w odpadach flotacyjnych.
4. Światowe zasoby skupiają się w 40% w RPA, 35% w Brazyli i 15% w Rosji.
5. Ok. 10% światowej produkcji złota jest produktem ubocznym z procesu elektrorafinacji miedzi.



ODZYSK ZŁOTA Z RÓŻNYCH MATERIAŁÓW

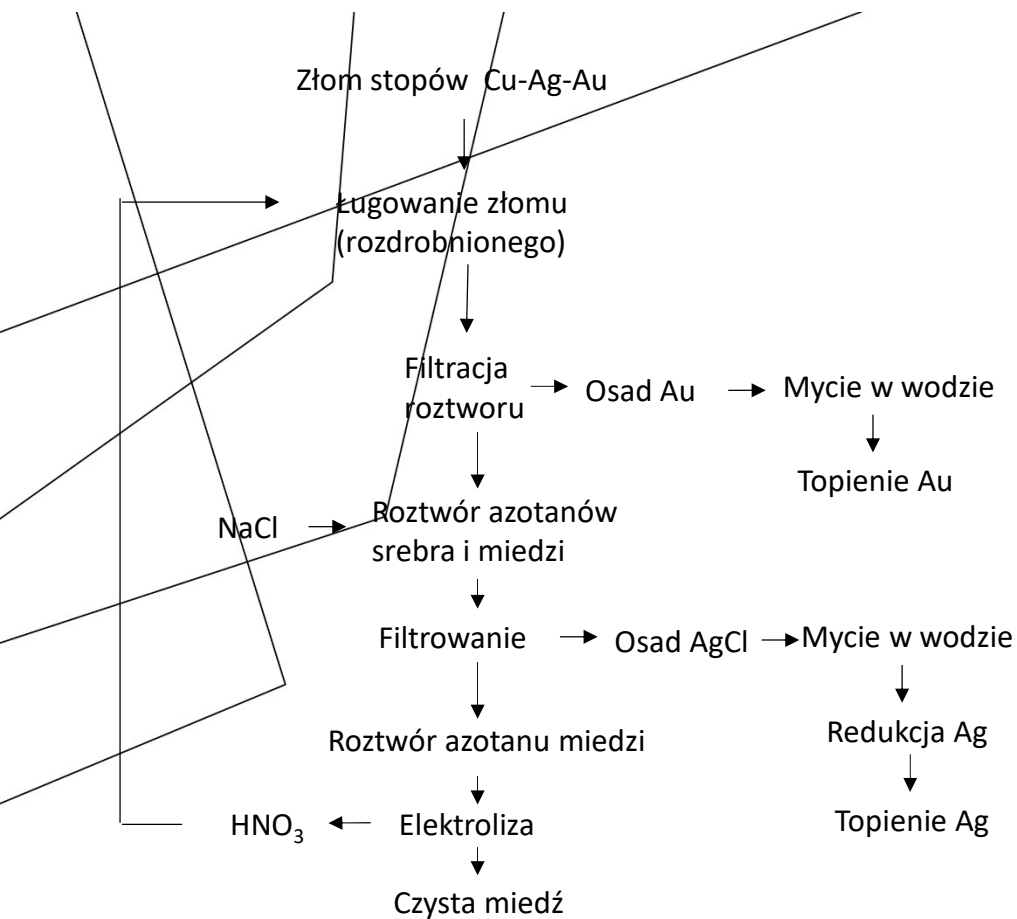
Historyczne metody odzysku metali szlachetnych

1. Odzysk na drodze pirometalurgicznej (suszenie, prażenie i wytapianie w piecach).
2. Roztworzenie materiałów zawierających metale szlachetne w odczynnikach chemicznych, strącanie i rafinowanie.

Podział surowców wtórnych na grupy

Obecnie metale szlachetne są stosowane w połączeniu z innymi materiałami, w formie bardzo rozproszonej. Te surowce wtórne można podzielić na 3 grupy:

1. Metaliczne odpady stopów miedzi ze złotem i srebrem, pozłacanych stopów miedzi, złom monet z metali szlachetnych, odpady jubilerskie.
2. Złom elektroniczny, stłuczka złoconej porcelany, katalizatory, styki elektryczne.
3. Roztwory zawierające metale szlachetne, zużyte roztwory galwaniczne, roztwory po trawieniu metali szlachetnych.

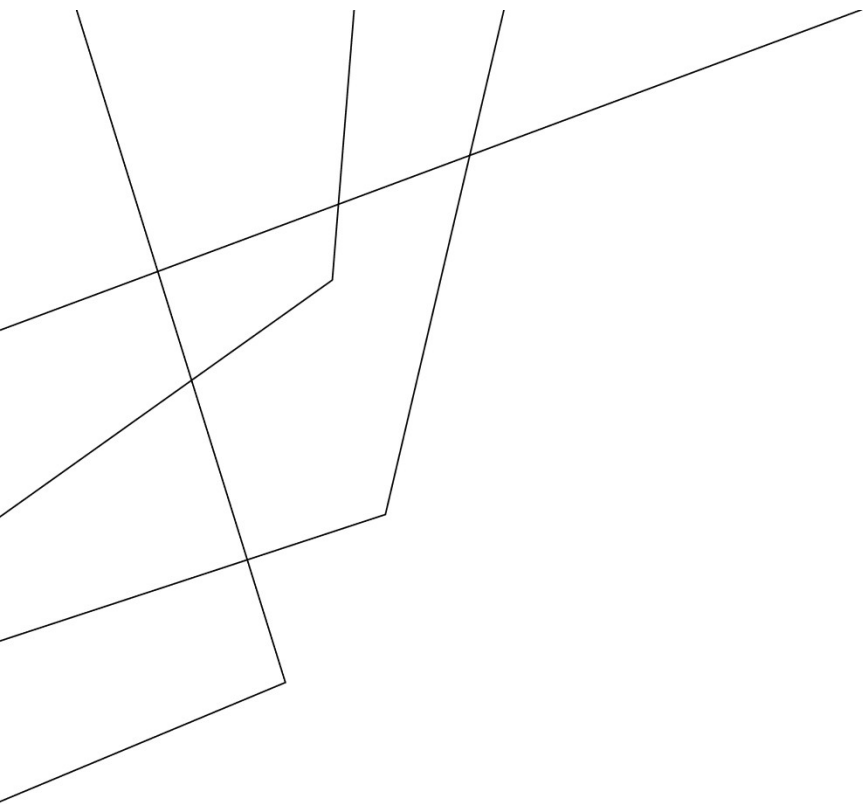


Odzysk złota przez afinację

1. Rozpuszczenie zawartych w stopie metali bazowych (np. miedzi, srebra) w stężonym kwasie siarkowym lub azotowym. Im mniej złota jest w stopie, tym łatwiej jest je oddzielić, bo jest lepszy dostęp kwasu do stopowej miedzi. Stop można rozcieńczyć przez dodatek miedzi.
2. Złoto i ewentualnie platynowce bez palladu przechodzą do osadu.
3. Dalsze oczyszczanie osadu przez rozpuszczenie w wodzie królewskiej (należy zastosować jej nadmiar – na 100 g złota stosuje się 500-600 g wody królewskiej).
4. Odparowywanie roztworu z dodatkiem stężonego kwasu solnego w celu usunięcia nadmiaru kwasu azotowego. Odfiltrowanie zanieczyszczeń (np. chlorku srebra lub siarczanu ołowiu).
5. Strącanie złota z roztworu:
 - a) Za pomocą siarczanu żelaza (II)
 - b) Za pomocą dwutlenku siarki
 - c) Strącać złoto można też za pomocą wodorosiarczyny sodu, hydrazyny lub kwasu szczawowego.

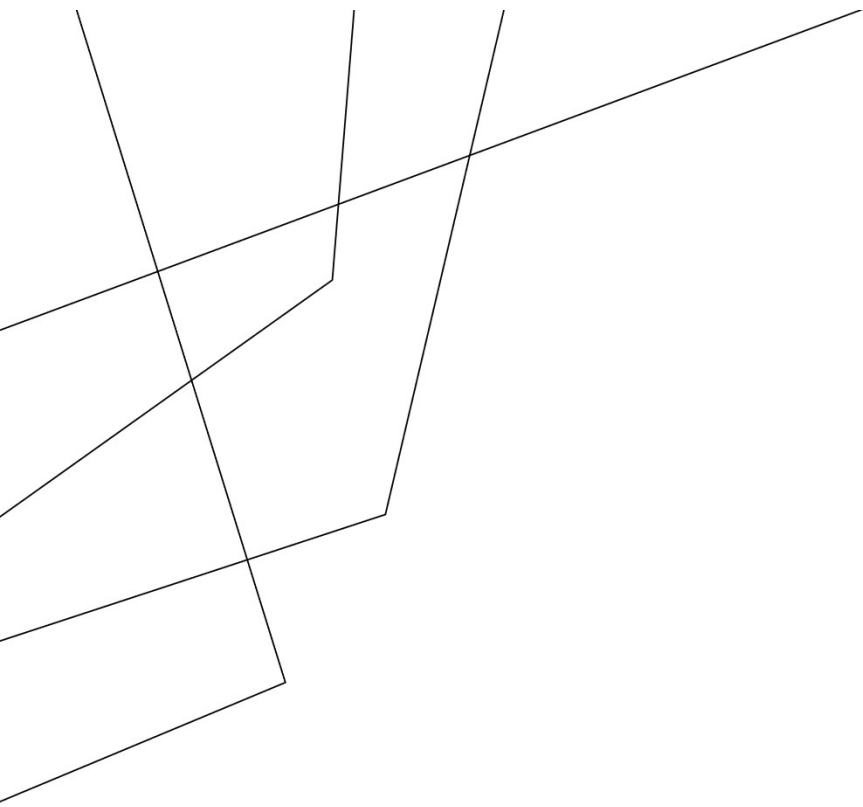
ODZYSK ZŁOTA Z MATERIAŁÓW GRUPY 1

Odzysk złota przez stopienie złomu, odlanie anod i ich rafinację elektrolityczną



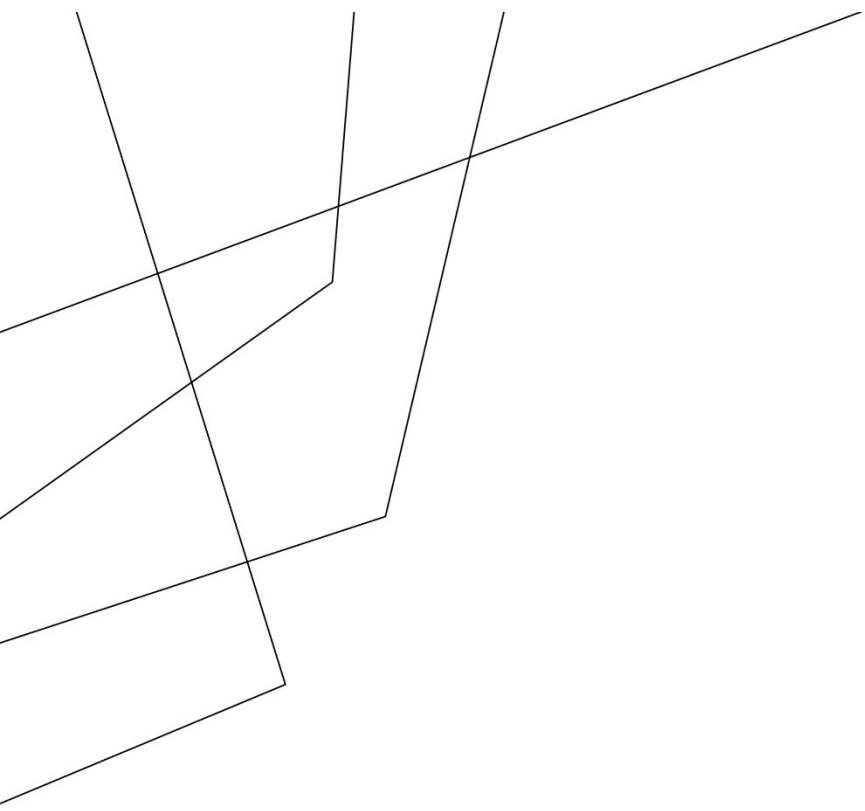
1. Przedmioty platerowane złotem zawierają ok. 5% złota. Przetwórstwo mało opłacalne. Najczęściej odsprzedawane hutom miedzi i przerabiane w procesie elektrorafinacji miedzi.
2. Złoto naniesione na powierzchnię metalu (tania biżuteria), można usunąć elektrolitycznie – katoda ołowiowa, elektrolit – kwas siarkowy. Złoto się rozpuszcza i opada na dno elektrolitu
3. Anodowe roztwarzanie w alkalicznych roztworach jodkowych. Złoto tworzy kompleksy jodkowe na anodzie a potem wydziela się na katodzie.
4. Rozpuszczanie powłok złota w ciekłym ołowiu. Następnie elektrorafinacja, lub utlenianie ołowiu w piecu kupelacyjnym.

ODZYSK ZŁOTA ZE ZŁOMU PRZEDMIOTÓW POZŁACANYCH



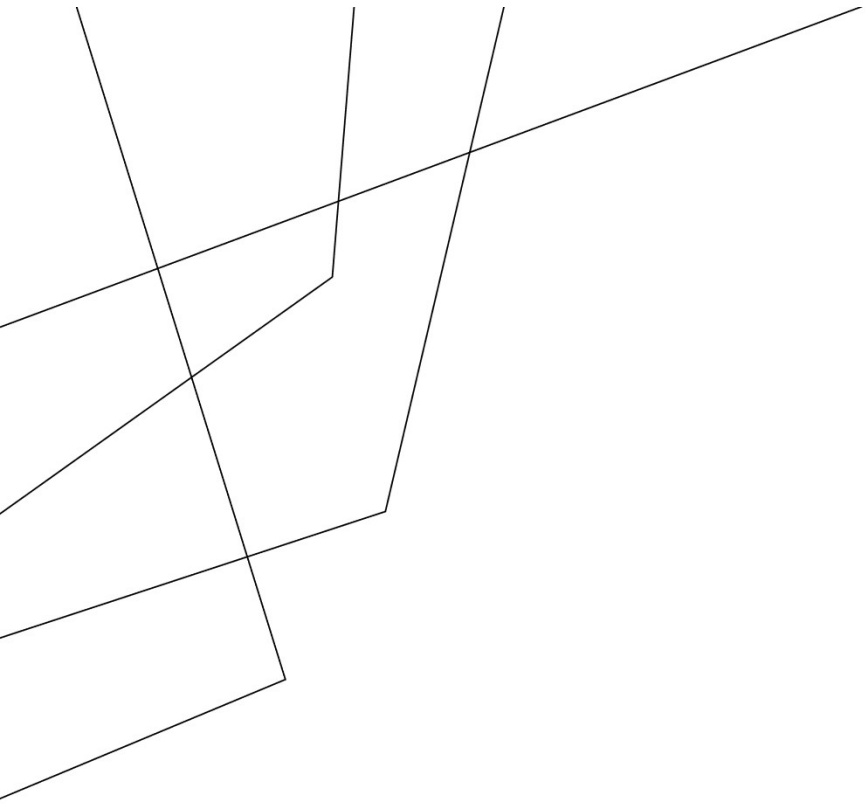
ODZYSK ZŁOTA ZE STOPÓW

1. Odzysk złota ze złomu zielonego złota (stop złota ze srebrem). Srebra może być do 25%. Rozpuszczanie w wodzie królewskiej jest niemożliwe przez tworzenie się AgCl , który blokuje dostęp kwasu.
 - a) Dodaje się srebra, miedzi lub cynku, żeby obniżyć zawartość złota i rozpuszcza się metale bazowe w kwasie azotowym, a złoto w wodzie królewskiej.
 - b) Dodaje się czystego złota, aby obniżyć zawartość srebra i rozpuszcza w wodzie królewskiej.
2. Odzysk złota ze złomów zawierających luty ołowiane. Złoto z lutem gotuje się w stężonym kwasie solnym, jak lut straci przyczepność, należy go zdrapać. Stop zawierający cynę rozpuszcza się w kwasie azotowym. Tworzy się pasta uwodnionego tlenku cyny, ołów rozpuści się do azotanu ołowiu. Osad zawierający złoto i pastę cynową gotuje się z kwasem siarkowym – pasta i wolna cyna przejdą do roztworu.
3. Odzysk złota z białego złota (stop złota i palladu lub złota i niklu). Stop z niklem przerabia się tak jak stop z miedzią, a stop z palladem lub platyną – tak jak stopy platyny.
4. Odzysk złota pomieszanego z ceramiką.
 - a) Przetopienie z topnikiem i oddzielenie od żużła.
 - b) Rozpuszczanie ceramiki za pomocą kwasu fluorowodorowego.



ODZYSK ZŁOTA ZE STOPÓW C.D.

1. Odzysk złota ze złomu zielonego złota połączonego z platyną.
 - a) Stopienie przerabianego złomu z mosiądzem lub miedzią w celu obniżenia zawartości złota. Rozpuszczenie metali bazowych w kwasie azotowym, a osadu w wodzie królewskiej.
 - b) Rozdział platyny i złota w elektrolizerze. Na miedzianej katodzie osadza się złoto, a nierozpuszczona platyna pozostanie na anodzie. Elektrolitem jest roztwór cyjanku sodu.
2. Przerób złomu stopów Au-Ag o małej zawartości srebra ($Ag < 10\%$).
 - a) Rozpuszczenie stopu w wodzie królewskiej.
 - b) Odparowanie do konsystencji syropu. (Powtórzyć 3 razy, za każdym razem rozcieńczając syrop stężonym HCl)
 - c) Rozpuścić syrop w wodzie i odsączyć AgCl (do dalszej przeróbki).
 - d) Przepuścić dwutlenek siarki przez roztwór celem wytrącenia złota.
 - e) Przetopić osad złota z boraksem i azotanem sodu, rafinować elektrolitycznie, stopić i odlewać.
3. Przerób złomu stopów Au-Ag o dużej zawartości srebra.
 - a) Rozpuszczenie stopu w kwasie azotowym.
 - b) Rozcieńczenie wodą i odfiltrowanie osadu (złoto).
 - c) Elektroliza roztworu, lub strącenie chlorku srebra (odzysk srebra).



ODZYSK ZŁOTA ZE ZŁOMU ELEKTRONICZNEGO

Złom elektroniczny

Do dalszego przerobu

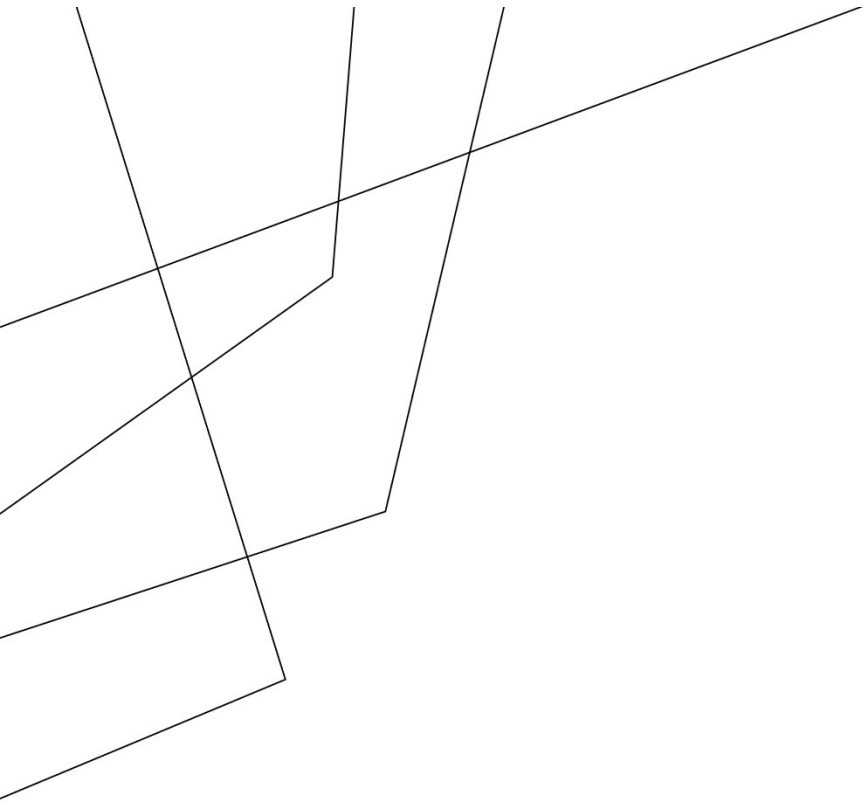
1. Elementy do powtórnego użycia
2. Kable, obwody drukowane
3. Duże elementy metalowe
4. Szkło

Do odzysku energii

1. Tworzywa sztuczne

Do utylizacji

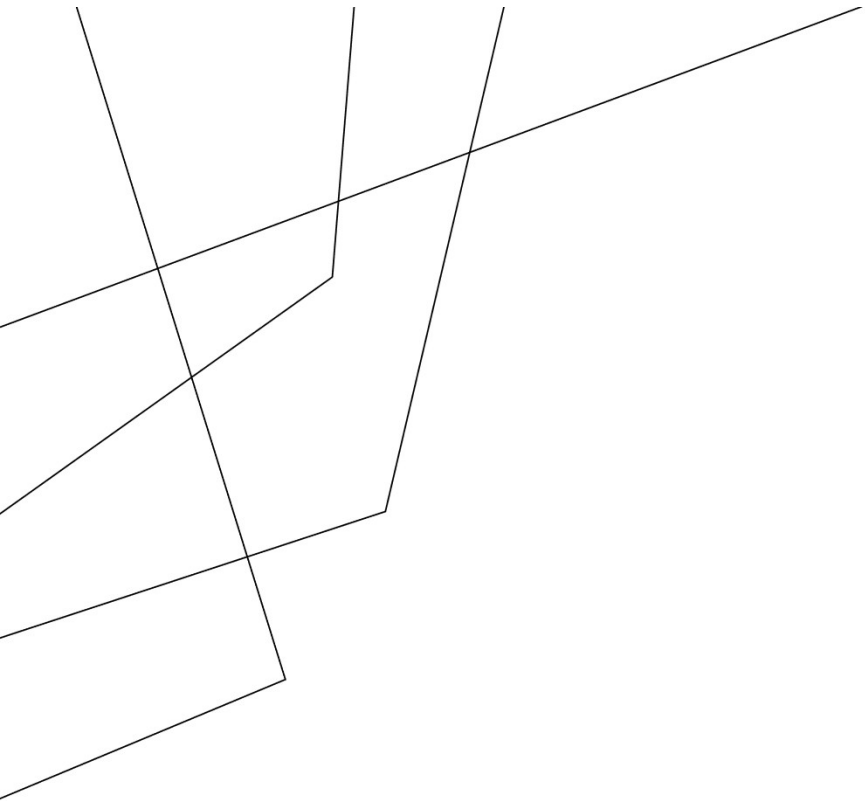
1. Elementy zawierające rtęć
2. Szkło ołowiowe
3. Tworzywa zawierające chlorowce



Etapy przetwarzania złomu elektronicznego

1. Rozdrabnianie (cięcie, kruszenie, podwójne mielenie do cząstek poniżej 1mm)
2. Frakcjonowanie rozdrobnionego złomu
 - a) Przesiewanie (złoto przechodzi głównie do frakcji poniżej 1 mm)
 - b) Segregacja pod względem kształtu
 - c) Segregacja magnetyczna (rozdzielanie koncentratu Fe-Ni a koncentratu Cu)
 - d) Segregacja wykorzystująca prądy wirowe
 - e) Segregacja w cieczach ciężkich
3. Złoto wyługowuje się z pyłów (frakcji poniżej 1 mm)
4. Elektroliza

ODZYSK ZŁOTA ZE ZŁOMU
ELEKTRONICZNEGO C.D.



Inna metoda przetwarzania złomu elektronicznego

1. Spalanie części lotnych złomu – wiąże się to z uwalnianiem szkodliwych substancji (kas solny, fluorowodór, związki bromu). Tą emisję niweluje się w piecach dwustopniowych.
2. Spiek po spaleniu rozdrabnia się w młynach
3. Materiał wyługowuje się roztworem cyjanku sodu – oprócz złota do roztworu przechodzi także miedź, srebro i platynowce.
4. Cementacja pyłem cynkowym – wytrąca się złoto, srebro, miedź i platynowce
5. Osad przemywa się kwasem solnym, aby usunąć cynk
6. Osad przetapia się w piecu indukcyjnym. Zawiera 60-85% Au. Zazwyczaj nie jest rafinowany, albo jest sprzedawany hutom miedzi lub niklu celem dalszej przeróbki.

ODZYSK ZŁOTA ZE ZŁOMU
ELEKTRONICZNEGO C.D.

RAFINACJA ZŁOTA

Złoto po przetworzeniu surowców wtórnych zwykle jest zanieczyszczone i wymaga rafinacji.

1. Rozpuszczenie w kwasie solnym z dodatkiem czynnika utleniającego (chlor, brom, nadtlenek wodoru) – srebro przechodzi do osadu jako AgCl , a metale nieszlachetne i złoto do roztworu.
2. Rozcieńczenie roztworu wodą i pozostawienie na 24h – wytrącenie resztek chlorku srebra.
3. Redukcja złota za pomocą kwasu szczawowego. (operacje 1-3 powtarza się kilka razy).
4. Po wysuszeniu osadu, topi się go z dodatkiem boraksu i szkła nie zawierającego ołowiu.
5. Po stopieniu złota, do tygla dodaje się azotan potasu celem utlenienia domieszek

ELEKTROLITYCZNA RAFINACJA ZŁOTA

Przeprowadza się elektrolizę roztworu kwasu solnego i kwasu tetrachlorozłotowego. Anody są ze złota surowego, a katody ze złota rafinowanego lub tytanu. Na anodzie złoto się roztwarza, a na katodzie się wytrąca.

Domieszki platynowców i srebra pozostają w szlamie anodowym, do dalszego przetworzenia.

RECYKLING PLATYNOWCÓW

Platynowce dzieli się na dwie grupy:

- a) Platynowce lekkie: ruten, rod, pallad
- b) Platynowce ciężkie: osm, iryd, platyna

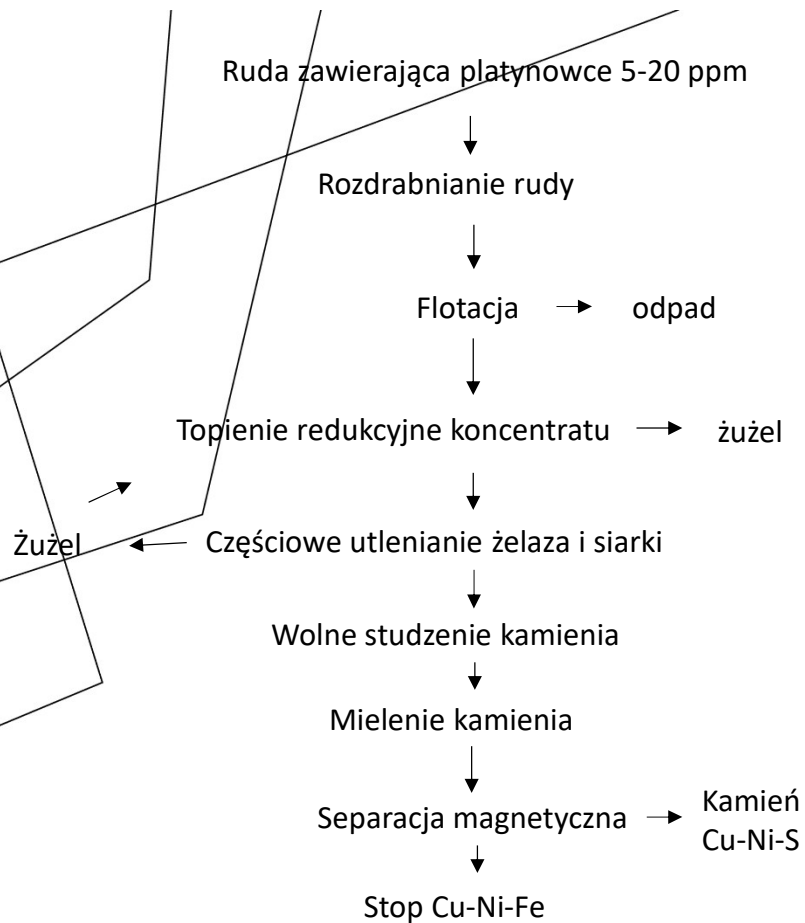
Metale te charakteryzują się wysoką temperaturą topnienia, niską prężnością par, wysokim współczynnikiem zmiany oporu elektrycznego z temperaturą, oraz niskim współczynnikiem rozszerzalności cieplnej.

Są stosowane do sporządzania wzorców (np. 1 metra), jak i termoelementów do pomiaru temperatury.

Mogą występować na wielu stopniach utlenienia, co powoduje ich duże zdolności katalityczne, ze względu na łatwość tworzenia związków pośrednich z innymi substancjami.

Złóża platynowców występują głównie w RPA, USA, Kanadzie, Rosji i Kolumbii.

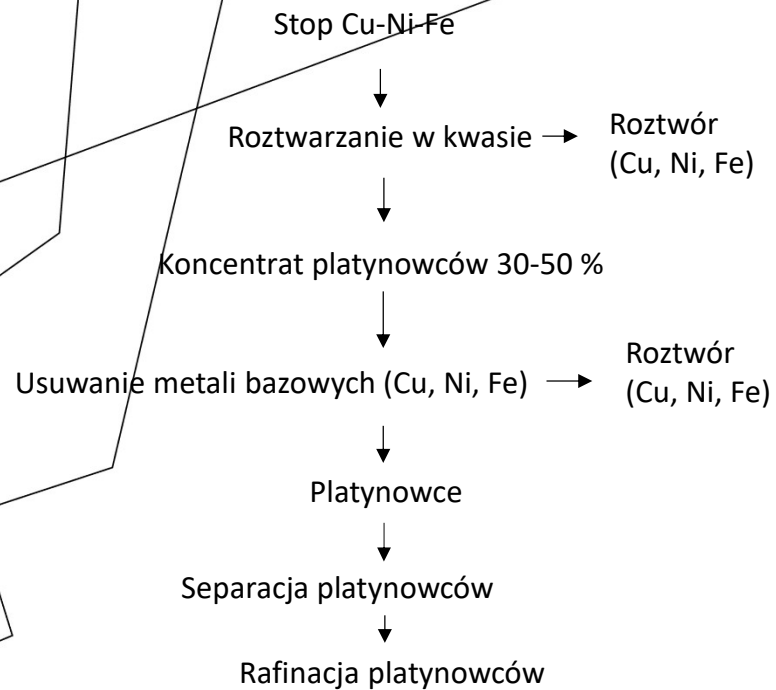
Wśród tych zasobów najwięcej jest platyny (45%) i palladu (30%). Pozostałe są ilościach kilkuprocentowych. Osm poniżej 1%.



Pirometalurgiczna przeróbka rud siarczkowych miedzi i niklu zawierających platynowce.

1. Rozdrabnianie rudy
2. Wzbogacanie flotacyjne (oddzielanie skały pływającej od minerałów siarczkowych)
3. Granulowanie i przetapianie w atmosferze redukującej, celem uzyskania kamienia miedziowo-niklowego
4. Konwertowanie kamienia celem utlenienia siarki i żelaza (kamień zawiera już powyżej 0,1% platynowców)
5. Wolne schładzanie kamienia (otrzymuje się stop Ni-CuFe i frakcję siarczkową (praktycznie wolną od żelaza))
6. Kamień jest rozdrabniany i mielony, a następnie poddawany separacji magnetycznej, gdzie oddziela się frakcję siarczkową od frakcji metalicznej.

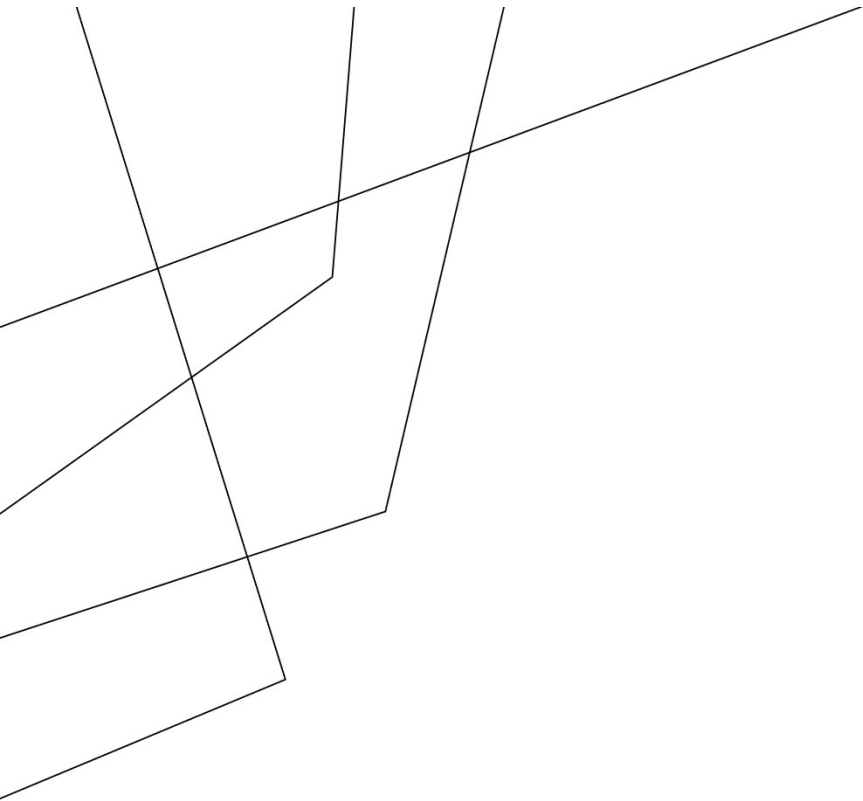
PRZETWÓRSTWO RUD PLATYNOWCÓW



Hydrometalurgiczna przeróbka stopu Cu-Ni-Fe.

1. Rozpuszczanie w kwasie siarkowym w obecności tlenu. Metale bazowe Cu, Ni, Fe, przechodzą do roztworu. Platynowce pozostają w osadzie.
2. Dalsze usuwanie metali bazowych.
3. Separacja i rafinacja platynowców
4. Podczas elektrorafinacji miedzi i niklu, platynowce przechodzą do szlamów anodowych, który łąguje się kwasem siarkowym w obecności tlenu. W wyniku tej operacji otrzymuj się koncentrat do 70% platynowców.

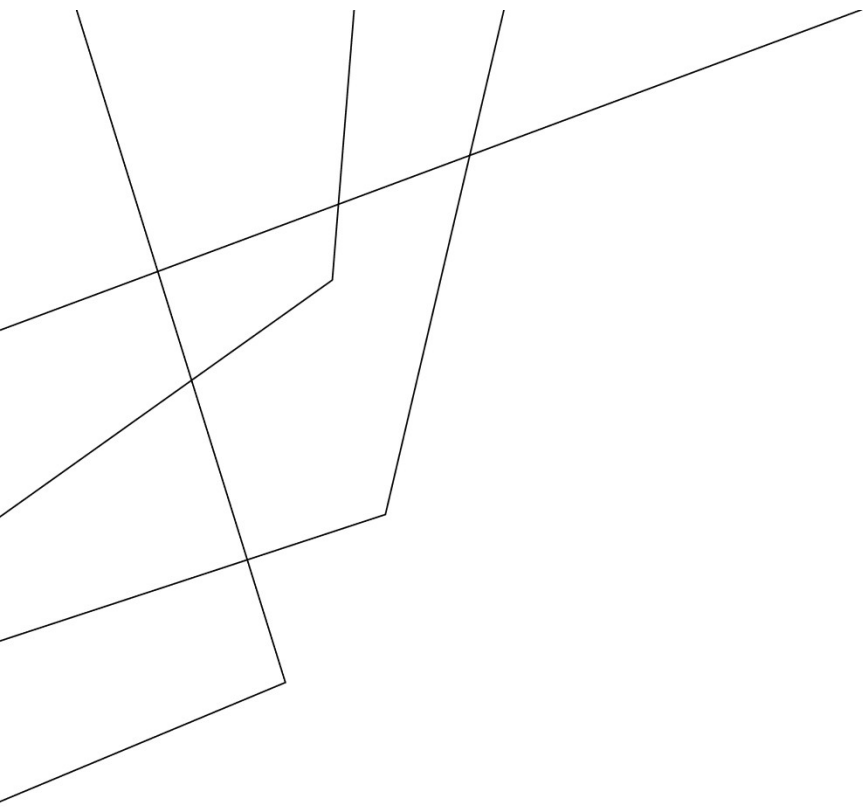
PRZETWÓRSTWO RUD PLATYNOWCÓW C.D.



Procentowe zastosowanie platyny

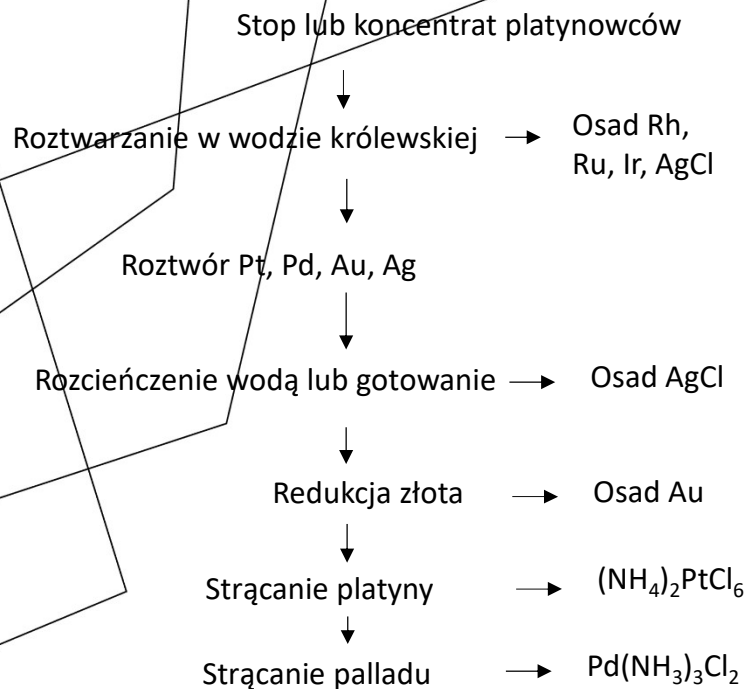
1. Katalizatory samochodowe – 35%
2. Biżuteria – 30%
3. Lokata kapitału – 15%
4. Związki chemiczne – 6%
5. Elektronika – 5%
6. Przemysł szklarski – 4%
7. Petrochemia – 2%
8. Inne – 3%

ZASTOSOWANIE PLATYNY



BAZA SUROWCOWA DLA RECYKLINGU PLATYNY

1. Materiały metaliczne
 - a) Zużyte siatki platynowo-rodowe (katalizatory w procesie utleniania amoniaku)
 - b) Zdefektowane wyroby szklarskie – zdobione platynowcami
 - c) Elementy maszyn włókienniczych (zawierające iryd)
 - d) Elektronika (przełączniki, elementy grzewcze, termoelementy, rezystory)
2. Materiały niemetaliczne
 - a) żużle, pyły, odpady z pieców, produkty korozji urządzeń, wytrącone osady, odpady z katalizatorów
 - b) Odpady przemysłu atomowego – zanieczyszczone promieniowaniem, ale po 30 latach, ich promieniowanie osiąga poziom otoczenia.
 - c) Roztwory powstające podczas produkcji katalizatorów.



1. Rozpuszczenie złomu w wodzie królewskiej – do roztworu przejdą: Au, Pt, Pd, Cu, Ir i metale bazowe, natomiast rod, ruten i srebro pozostaną w osadzie.
2. Gotowanie roztworu w celu całkowitego usunięcia kwasu azotowego i oczyszczeni z metali bazowych.
3. Otrzymany syrop rozcieńcza się w wodzie. Odsącza się wytrącony chlorek srebra.
4. Przesącza zakwasza się kwasem solnym, podgrzewa i przepuszcza dwutlenek siarki w celu wytrącenia złota. W roztworze pozostaje platyna i ewentualnie pallad.
5. Strącanie platyny za pomocą chlorku amonu. Stężenie HCl powinno wynosić 1M
6. Po usunięciu osadu dodaje się kwasu solnego i w dalszym ciągu chlorku amonu. Wytrąci się związek palladu.
7. Platynę metaliczną otrzymuje się w wyniku termicznego rozkładu heksachloroplatynianu amonu.
8. Przetapianie platyny wymaga bardzo wysokiej temperatury (1754 °C) . Można to wykonać w płomieniu tlenowo-wodorowym, lub w piecu indukcyjnym.

PRZERÓB ROZTWORU ZAWIERAJĄCEGO ZŁOTO, SREBRO I PLATYNOWCE

ODZYSK PLATYNY I PALLADU ZE ZŁOMOWANYCH KATALIZATORÓW

Katalityczne właściwości katalizatorom samochodowym zapewniają platyna, rod i pallad.

Większość katalizatorów, to katalizatory monoblokowe, która mają budowę ceramicznego plastra pszczelego, na którym są osadzone substancje katalityczne.

Katalizatory nowej generacji MSC z kolei przypominają kanapkę, gdzie substancje katalityczne są naniesione na folii stalowej.

Odzysk z katalizatorów starego typu jest łatwiejszy. Wymaga pokruszenia ceramicznego wkładu i wyługowanie w wodzie królewskiej.

W katalizatorach MSC, metale szlachetne stanowią integralną część ich konstrukcji. Na ich demontaż składa się:

- a) Szrotowanie katalizatorów z usuwaniem pyłów (cięcie na części z usuwaniem drobnych fragmentów)
- b) Separacja magnetyczna (oddzielanie niemagnetycznej osłony od magnetycznej folii nośnej)
- c) Mielenie (fragmenty folii nośnej są mielone do uzyskania materiału z metalami szlachetnymi)
- d) Przesiewanie (drobna frakcja jest łączona z pyłami z etapu pierwszego i przesyłana do rafinerii metali szlachetnych, grubsza frakcja jest zwracana do etapu drugiego).

SEPARACJA PLATYNOWCÓW

Platynowce mają podobne własności, dlatego trudno je jest rozdzielić.

W tym celu stosuje się:

- a) Rozdział przez krystalizację związków typu $(\text{NH}_4)_2[\{\text{platynowiec}\}\text{Cl}_6]$
- b) Wykorzystanie różnic rozpuszczalności kompleksów zawierających platynowce w obecności jonów, które wchodzą w skład danego kompleksu, ale pochodzą z innej soli. Np. dodatek chlorku amonu zmniejsza rozpuszczalność kompleksu platyny.
- c) Zmianę stopnia utleniania platynowców w wyniku reakcji redox.
- d) Destylacja lub sublimacja dla rozdziału RuO_4 i OsO_4 .
- e) Ekstrakcja za pomocą rozpuszczalników:
 - Tworzenie związków
 - Wymiana anionów
 - Wymiana kationów
 - Rozpuszczanie
 - Ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika bez zachodzenia reakcji

RAFINACJA PLATYNOWCÓW

Ponieważ podczas strącania platyny wytrącają się też inne platynowce, wymagany jest dalszy proces rafinacji.

1. Rafinacja platyny polega na wielokrotnym strącaniu $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$, redukcji tej soli do metalicznej platyny i ponownym rozpuszczaniu w wodzie królewskiej.
2. Pozostałe platynowce można rafinować w podobny sposób. Dla palladu można strącać $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ - ma on niższą rozpuszczalność w wodzie, więc uzysk palladu jest większy.
3. Rod można rafinować chlorem z utworzeniem RhCl_3 , który można redukować wodorem.
4. Iryd może być oczyszczany za pomocą ekstrakcji cieczowej, kiedy znajduje się na czwartym stopniu utlenienia. Następnie jest strącany za pomocą NH_4Cl i dalej redukowany do czystego metalu.