

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
«Харківський політехнічний інститут»

**МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ**  
**до виконання лабораторної роботи**  
**за темою**  
**«Електролітичне рафінування золота»**

для студентів спеціальностей «Технічна електрохімія» і  
«Хімічна технологія рідкісних розсіяних елементів та  
матеріалів на їх основі» денної та заочної форм навчання

Затверджено  
редакційно-видавничою  
радою університету,  
протокол № 2 від 23.06.2016 р.

Харків  
НТУ «ХПІ»  
2016

Методичні вказівки до виконання лабораторної роботи за темою «Електролітичне рафінування золота» для студентів спеціальностей «Технічна електрохімія» і «Хімічна технологія рідкісних розсіяних елементів та матеріалів на їх основі» денної та заочної форм навчання / Уклад. О. Л. Смірнова. – Харків : НТУ «ХП», 2016. – 16 с.

Укладач                    О. Л. Смірнова, канд. техн. наук, доц. НТУ «ХП»

Рецензент                Г. Г. Тульский, докт. техн. наук, проф. НТУ «ХП»

Кафедра технічної електрохімії

## ВСТУП

Золото займає особливе місце серед металів, виступаючи з давніх пір у ролі загального еквіваленту вартості.

У природі золото знаходиться в більшості випадків у самородному (металевому) вигляді. Добувається золото переважно з руд золотоносних родовищ як побічний продукт при виробництві інших кольорових металів (наприклад, міді, свинцю і цинку). Золото, що витягається при збагачувальній і металургійній переробці, виходить не в чистому вигляді, а містить значну кількість різних домішок, переважно металевих, що підлягають видаленню.

Основним призначенням електролізу в металургії золота є його рафінування (афінаж), у ході якого відбувається очищення від домішок і відділення золота від інших металів.

Перед електролізом золото піддають попередньому вогневому рафінуванню, в ході якого видаляється деяка частина домішок. Це попереднє очищення називається прийомною плавкою афінажу. Метал, що пройшов прийомну плавку, розливають в аноди і направляють на електроліз.

Афінаж золота електролізом дозволяє одержувати метал високої чистоти. Електролітичному рафінуванню піддається в даний час не тільки золото, що добувається із золотих руд і розсипів, а також різноманітний радіоелектронний, ювелірний, стоматологічний та інший золотий брухт.

### *Мета лабораторної роботи*

- ознайомлення з процесом електролітичного рафінування золота в солянокислому електроліті;
- проведення електролізу з визначенням катодного і анодного виходу за струмом і товщини золотого покриття, що осаджується на катоді;
- проведення якісного аналізу проби промивної води після електролізу на наявність іонів золота  $\text{Au}^{3+}$ .

## 1. ОСНОВНІ ТЕОРЕТИЧНІ ПОЛОЖЕННЯ

Важливою властивістю золота для процесів електролізу є схильність його до утворювання розчинних комплексів. З усіх можливих сполук золота кращу розчинність має сіль  $\text{AuCl}_3$ , що і застосовується для рафінування золота.

Таким чином, при електролізі має місце наступна електрохімічна система:  $\text{Au}$  (катод) /  $\text{AuCl}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , домішки /  $\text{Au}$  з домішками (анод).

У присутності соляної кислоти хлорне золото утворює золотохлористоводневу кислоту:

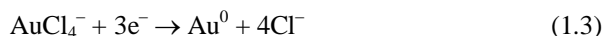


яка дисоціює з утворенням комплексного аніону золота по реакції



Константа дисоціації цього комплексу дуже мала ( $5 \cdot 10^{-22}$ ), тому можна вважати, що практично все золото в розчині присутнє у вигляді аніонів  $\text{AuCl}_4^-$ .

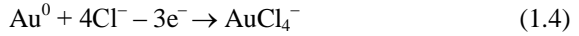
Основна катодна реакція, що перебігає при електролізі золота, являє собою відновлення аніонів  $\text{AuCl}_4^-$  до металевого золота:



Стандартний потенціал цієї реакції дорівнює  $+0,99$  В, тому конкуруючий з нею процес відновлення водню практично виключений.

Гранична густина струму при відновленні золота залежить від температури електроліту, тому для збільшення швидкості процесу необхідно підтримувати високу температуру розчину  $60\text{--}70$  °С (рисунок 1.1).

На аноді відбувається розчинення сплаву, що підлягає рафінуванню, з переходом золота в розчин за реакцією:



Тому що стандартні потенціали хлору і кисню значно більш електропозитивні, чим потенціал золота, виділення їх на аноді в нормальних умовах електролізу неможливо:

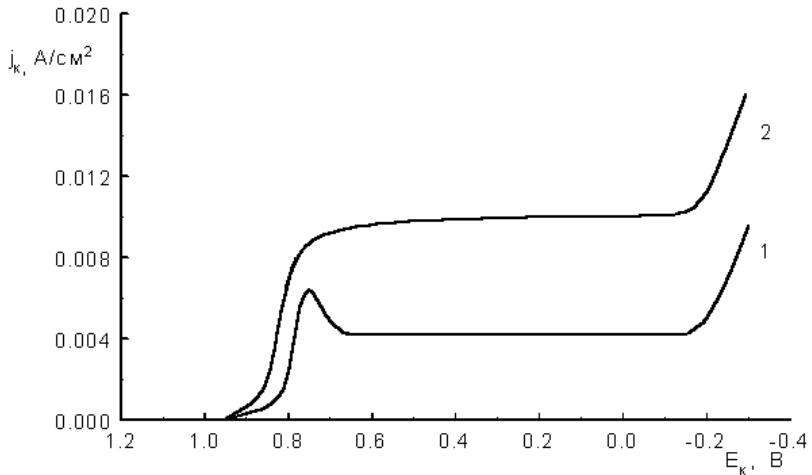
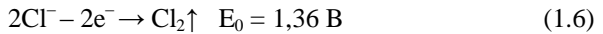
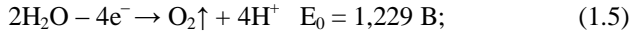


Рис. 1.1. Катодні поляризаційні залежності, одержані в електроліті, що містить  $\text{HCl} - 50 \text{ г/дм}^3$ , золото (в пер. на мет.)  $- 4,5 \text{ г/дм}^3$ , срібло та мідь  $-$  до  $0,4 \text{ г/дм}^3$ ;  $v_p = 10^{-2} \text{ В/с}$ : 1  $- 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 2  $- 60 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Однак характерна і досить важлива особливість анодної поведінки золота – його схильність до пасивації. При переході золота в пасивний стан процес розчинення анода припиняється, потенціал його зміщується в позитивний бік і досягає такої величини, при якій на аноді стає можливим виділення газоподібного хлору.

Іншою істотною особливістю електролізу є те, що при розчиненні аноду золото переходить у розчин не тільки у виді аніону  $\text{AuCl}_4^-$ , але й у виді аніону  $\text{AuCl}_2^-$ :



Між іонами в розчині встановлюється рівновага:



Константа рівноваги реакції має меншу величину, ніж для аналогічної рівноваги іонів міді. На аноді утворюється надлишок іонів  $\text{Au}^+$ , що погашається випаданням значних кількостей порошку золота, як на поверхні анода, так і в самому розчині (шламоутворення). Експериментально встановлено, що перехід золота в шлам зменшується з підвищенням густини електричного струму.

При розчиненні золотого аноду навіть усі домішки, що містяться в ньому (мідь, свинець, нікель, платина та ін.), також розчиняються і переходять в електроліт. Срібло відразу утворює осад  $\text{AgCl}$ , який частково випадає в шлам, та частково, при вмісті срібла в золоті вище 3–4 %, утворює на аноді щільну плівку. Остання визиває сольову пасивацію анода, що перешкоджає його розчиненню. В цьому випадку осад  $\text{AgCl}$  необхідно весь час видаляти з електрода.

Оскільки розчинення золотого аноду перебігає з утворенням іонів обох валентностей, анодний вихід за струмом, розрахований тільки за іонами  $\text{Au}^{3+}$ , дорівнює 125–140 %. Одночасно і на катоді відбувається розряд іонів обох валентностей. Вихід золота за струмом на катоді з розрахунку на  $\text{Au}^{3+}$  нижче – до 115 %.

Електролітичне рафінування золота постійним струмом виробляється в розчинах, що містять 30–40 г/л  $\text{Au}$  (в пер. на мет.) і 30–40 г/л вільної кислоти  $\text{HCl}$  (якщо вміст срібла в анодах менший 4 %). При більш високому вмісті срібла концентрація золота в електроліті дорівнює 60–70 г/л (в пер.

на мет.) і 60–70 г/л кислоти  $\text{HCl}$ , при цьому на постійний електричний струм накладається перемінний.

Обсяг електролізерів для рафінування складає не більш 20–30 л. Їх виробляють з порцеляни зі зовнішньою термостатованою судиною для нагрівання (рисунок 1.2). Аноди у ванні розташовують по три чи по чотири в ряд та підвішують на золотих або срібних штангах за допомогою вплавлених в аноди золотих стрічок чи гачків.

Електроліт в ваннах перемішують повітрям або мішалками. Строк служби анодів звичайно менший за добу. Аноди виготовляють за розміром:  $100 \times 60$ ,  $200 \times 80$  або  $260 \times 160$  мм; товщина їх 5–8 мм. Вага аноду складає 0,2–3 кг. Товщина катодної основи дорівнює 0,15–0,20 мм. Відстань між електродами складає близько 30 мм.

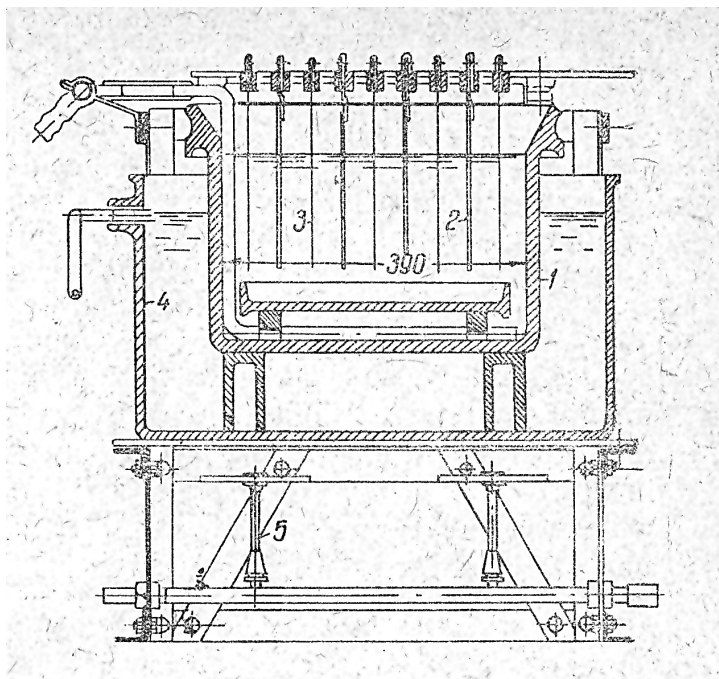


Рис. 1.2. Ванна для рафінування золота: 1 – фарфорова ванна; 2 – анод; 3 – катод; 4 – посуд термостата; 5 – підігрівач.

Рафінування відбувається при 60–70 °С і високих густинах електричного струму: для постійного струму – 500–1500 А/м<sup>2</sup>, а при накладенні перемінного струму – 1000–3000 А/м<sup>2</sup>. Напруга на ванні 0,6–0,8 В. Витрати енергії складають 0,3–0,35 кВт · год на 1 кг металу. В цих умовах одержують щільний катодний осад, тому катоди виготовляють з жерсті чистого золота.

Катодне золото промивають гарячою водою, очищають щітками, обробляють соляною кислотою або аміаком (для розчинення випадково присталих частинок хлориду срібла), знову промивають водою, сушать і плавлять в індукційній печі в золоті злитки. Чистота катодного осаду відповідає пробі золота 999,8° або 999,9°.

Анодний шлам вивантажують з ванн і відмивають водою від електроліту. Промивні води використовують для доливання ванн. Шлам завантажують в сітчастий срібний барабан, поміщений в наповнену водою ванну. При обертанні барабана хлорид срібла через отвори змивається в ванну, а більш великі частинки золотого анодного скрапу і дендрити катодного золота залишаються в барабані. Золоті залишки сушать і повертають в плавку на аноди.

Хлористе срібло відновлюють залізним скрапом або порошком в солянокислому середовищі, промивають водою і плавлять в аноди для срібного електролізу. Вихід анодного скрапу при електролізі золота залежить від чистоти анодів і коливається від 10 до 20 % від маси вихідних анодів. Так само, як і шлам, залишки анодів відмивають в сітчастому барабані від хлориду срібла і електроліту, сушать і плавлять в аноди.

### **Запитання для самоконтролю:**

1. Що являє собою афінаж (або електролітичне рафінування золота)?
2. Яка золотовмісна сировина піддається афінажу?
3. В яких розчинах відбувається електролітичне рафінування золота?
4. Домішки яких металів можуть бути присутніми в розчині для афінажу?
5. Які реакції перебігають на катоді й аноді електролізера при рафінуванні золота? Які їхні стандартні потенціали?



6. Як впливає концентрація золота в розчині на обрані технологічні параметри електролізу (температура, катодна густина струму)?

7. Від чого залежить катодний і анодний вихід за струмом при електролітичному рафінуванні золота?

8. З чого виготовляють електролітичні ванни, штанги, катоди й аноди при рафінуванні золота в солянокислих електролітах?

9. Що представляє собою установка для електролітичного рафінування золота?

10. Яка чистота катодного осаду золота досягається при електролітичному рафінуванні?

## 2. ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

### 2.1 Методика проведення експерименту

Для проведення лабораторної роботи використовують готовий електроліт та збирають електричну схему електролізу згідно з наведеними даними. Досліди проводять відповідно до завдання, що видається викладачем.

*Склад електроліту для рафінування:*

Кислота соляна – 40–60 г/дм<sup>3</sup>;

Золото (в пер. на мет.) – 4–5 г/дм<sup>3</sup>.

Домішки (срібло, мідь) – до 0,4–0,5 г/дм<sup>3</sup>.

*Режим електролізу:*  $j_k = 0,4\text{--}0,6 \text{ А/дм}^2$ ;  $t = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\tau = 20 \text{ хв}$ .

*Матеріали:* катод – золото марки Зл 999,9 або платина марки Пл 99,7 із покриттям золотом, анод – золотий стоматологічний сплав 900-ої проби (Au – 90 мас. % ; Ag – 4 мас. %; Cu – 6 мас. %).

Для виконання завдання збирають електричний ланцюг, схема якого наведена на рисунку 2.1. Робочий електрод підключають спочатку до негативної клеми джерела живлення (катодний процес), а потім – до позитивної клеми (анодний процес), допоміжний електрод – відповідно навпаки. Як електрод порівняння використовують насичений хлорид-срібний електрод, потенціал якого дорівнює +0,201 В.

Перед проведенням електролітичного рафінування золота поверхня електродів повинна бути ретельно очищена від механічних забруднень, жирових або сольових плівок. Попередня підготовка катоду являє собою: хімічне знежирення в розчині соди, промивання гарячою і холодною водою, активування в 25 % - му розчині соляної кислоти на протязі 0,5–1 хвилини, промивання дистильованою водою.

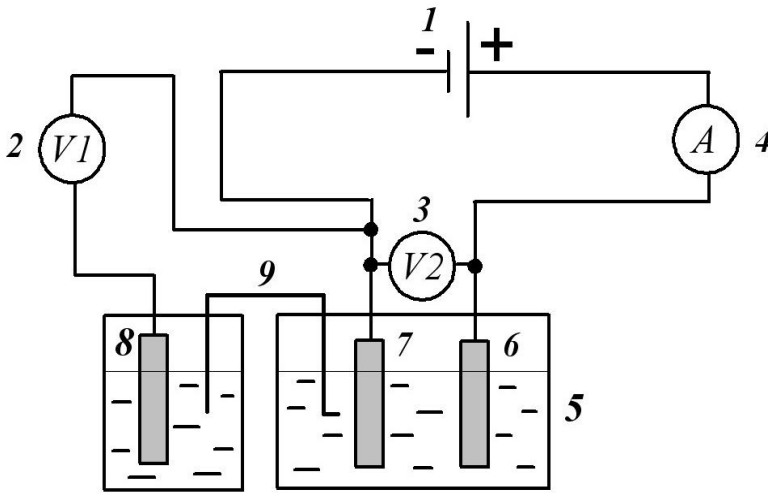


Рис. 2.1. Схема установки для електролітичного рафінування золота: 1 – стабілізоване джерело живлення; 2 – вольтметр для вимірювання напруги на електролізері; 3 – вольтметр для вимірювання потенціалу робочого електрода; 4 – амперметр; 5 – електролізер; 6, 7 – допоміжний і робочий електроди; 8 – електрод порівняння; 9 – електролітичний ключ.

По заданій катодній густині струму  $j_k$  і площі поверхні катода  $S_k$  розраховують загальний електричний струм

$$I_{\text{заг}} = j_k \cdot S_k. \quad (2.1)$$

Приріст ваги золота на катоді електролізера визначається гравіметричним методом – шляхом зважування його у висушеному стані на аналітичних вагах до і після проведення досліду.

Катодний вихід за струмом ВС (%) розраховують за формулою:

$$BC = \Delta m / (K_{Au(III)} \cdot I \cdot \tau) \cdot 100 \% , \quad (2.2)$$

де  $\Delta m$  – маса металу (золота), що виділилася при рафінуванні на катоді, г;  $K_{Au(III)}$  – електрохімічний еквівалент тривалентного золота, який дорівнює 2,45 г/А·год;  $I$  – сила струму, А;  $\tau$  – час електролізу, год.

Анодний вихід за струмом визначається аналогічно, при цьому враховується маса металу, що розчинилася при електролізі на аноді.

Товщину золотого покриття  $\delta$  (в мкм) розраховують за формулою:

$$\delta = \Delta m / (\rho_{Au} \cdot S) \cdot 10^4 , \quad (2.3)$$

де  $\rho_{Au}$  – щільність золота, яка дорівнює 19,3 г/см<sup>3</sup>;  $S$  – поверхня катоду, см<sup>2</sup>.

Аналіз проби промивної води на наявність іонів золота проводять за допомогою відомої якісної реакції. Такою чуттєвою реакцією на присутність у кислих розчинах іонів  $Au^{3+}$  є реакція з розчином хлориду олова (II), що відновлює іони золота до колоїду. При цьому спостерігається характерне фарбування розчину в рожево-фіолетовий колір. Реакція чуттєва навіть при слідах золота в розчині.

В даному випадку якісна реакція на золото перебігає за рахунок електрохімічного механізму дії гальванічної пари «олово – золото», що утворюється в розчині: олово окислюється, а золото відновлюється до колоїду:



Для проведення якісної реакції необхідно взяти пробу промивної води після рафінування золота ( приблизно 50–100 мл). У пробу додати 5 мл насиченого розчину двохлористого олова. Витримати 2–3 хвилини, при необхідності перемішати скляною паличкою. У присутності іонів золота

розчин з безкольорового повинен змінити колір на рожевий або червоний, або фіолетовий, або коричневий. В залежності від рН розчину та концентрації іонів золота він забарвлюється в різні кольори: з підвищенням кислотності й концентрації золота забарвлення розчину становиться більш темним та інтенсивним.

## 2.2. Завдання для виконання роботи

Підготувати електроди і зібрати електричну схему в присутності інженера з навчального процесу. Провести електролітичне рафінування золота за методикою, описаною в п. 2.1, згідно з одним з даних варіантів:

*Варіант 1:*  $j_k = 0,4 \text{ A/дм}^2$ ;  $t = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\tau = 15 \text{ хв}$ .

*Варіант 2:*  $j_k = 0,5 \text{ A/дм}^2$ ;  $t = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\tau = 15 \text{ хв}$ .

*Варіант 3:*  $j_k = 0,6 \text{ A/дм}^2$ ;  $t = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\tau = 15 \text{ хв}$ .

Розрахувати катодний вихід за струмом і товщину золотого покриття. Вихідні дані та одержані результати експериментальної роботи звести в таблицю за прикладом, наведеним в таблиці 2.1:

Таблиця 2.1 – Технологічні параметри, результати катодного процесу

Вага катоду до досліді $m_n$ , г	Вага катоду після досліді $m_k$ , г	Приріст ваги на катоді $\Delta m$ , г	Площа катоду $S_k$ , см <sup>2</sup>	Густина струму $j_k$ , А/см <sup>2</sup>	Сила струму $I$ , А	Час електролізу $\tau$ , год	Вихід за струмом $BC_k$ , %	Товщина осаду золота $\delta$ , мкм

Розчинити золоте покриття в тому же електроліті рафінування, змінивши полярність електродів, при тій же густині струму, що і при катодному процесі. Зафіксувати час електролізу. Розрахувати анодний вихід за струмом для золота. Дані звести в таблицю за прикладом, наведеним в таблиці 2.2:

Таблиця 2.2 – Технологічні параметри, результати анодного процесу

Вага аноду до досліду $m_{\text{п}}$ , г	Вага аноду після досліду $m_{\text{к}}$ , г	Зменшення ваги на аноді $\Delta m$ , г	Площа аноду $S_{\text{а}}$ , см <sup>2</sup>	Густина струму $j_{\text{а}}$ , А/см <sup>2</sup>	Сила струму $I$ , А	Час електролізу $\tau$ , год	Вихід за струмом $BC_{\text{а}}$ , %	Товщина осаду золота $\delta$ , мкм

Порівняти катодний й анодний виходи за струмом. Пояснити одержані результати. Провести якісну реакцію на наявність іонів золота у промивній воді після електролізу за методикою, описаною в п. 2.1. Зафіксувати результати реакції у звіті. Пояснити механізм реакцій, що відбуваються.

Зробити висновки. Оформити роботу згідно вимогам щодо оформлення лабораторних робіт студентами в НТУ «ХП».

### 2.3 Необхідні прилади й реактиви

- Джерело стабілізованого постійного струму напругою 6 В із регулятором напруги, міліамперметр, вольтметр;
- Електролізер з термостійкого скла місткістю 0,1 дм<sup>3</sup>;
- Золотий (марки Зл 999,9) або платиновий катод;
- Золотий (марки Зл 900,0) анод;
- Сода для хімічного знежирення електродів;
- Розчин для активації електродів;
- Вода дистильована для промивки електродів;
- Електроліт для рафінування золота;
- Реактив – насичений розчин хлориду олова (II);
- Хімічні склянки ємністю на 0,1–0,2 дм<sup>3</sup>;
- Електроплитка;
- Ваги аналітичні;
- Фільтрувальний папір.

## 2.4 Порядок оформлення звіту до лабораторної роботи

Звіт до лабораторної роботи повинен містити:

- 1) назву роботи;
  - 2) мету роботи;
  - 3) основні теоретичні положення;
  - 4) коротке викладення суті завдання з описом методики його виконання і схемою установки;
  - 5) викладення результатів дослідження та основних спостережень, отриманих при його проведенні;
- б) висновок.

Звіт повинен бути оформлений на аркушах паперу формату А4 або аркушах зошита в клітинку відповідно до СТВУЗ-ХПІ-3.01-2010 «Текстовые документы в сфере учебного процесса. Общие требования к выполнению».

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Байрачний Б.І. Технічна електрохімія: підручник: в 5 ч. – Ч. 4 : Гідроелектрометалургія / Б.І. Байрачний, Л.В. Ляшок. – Харків : НТУ «ХПІ», 2012. – 496 с.
2. Байрачний Б.І. Рідкісні розсіяні і благородні елементи. Технологія виробництва та використання : підручник / Б.І. Байрачний, Л.В. Ляшок. – Харків : НТУ «ХПІ», 2007. – 288 с.
3. Ласкорин Б. Н. Гидрометаллургия золота / под ред. акад. Б.Н. Ласкорина. – М. : Наука, 1980. – 180 с.
4. Томилов А.П. Прикладная электрохимия : учеб. для вузов / под ред. проф. А.П. Томилова. – 3-е изд., пер. – М. : Химия, 1984. – 520с.
5. Баймаков В.Ю. Электролиз в гидрометаллургии : учеб. пособие / Ю.В. Баймаков, А.И. Журин . – 2-е изд., перераб. и доп . – М. : Металлургия, 1977 . – 335 с.
6. Прикладная электрохимия / Федотьев Н.П., Алабышев А.Ф., Ротинян А.Л., Вячеславов П.М. – Л. : Госхимиздат, 1962. – 640 с.

## ЗМІСТ

Вступ . . . . .	3
1. Основні теоретичні положення . . . . .	4
Запитання для самоконтролю . . . . .	8
2. Практична частина . . . . .	9
2.1. Методика проведення експерименту . . . . .	9
2.2. Завдання до виконання роботи . . . . .	12
2.3. Необхідні прилади й реактиви . . . . .	13
2.4. Порядок оформлення звіту до лабораторної роботи . . . . .	14
Список літератури . . . . .	14

