

CIÈNCIA

ANY VI

VOL. VI

NÚM. 45

REVISTA CATALANA
DE
CIÈNCIA I TECNOLOGIA

20 DE

JUNY

DE 1932

APROFITAMENT DELS RESIDUS D'OR, ARGENT I PLATI

LA indústria de la joieria, així com altres indústries—fotografia, preparació de plaques i paper fotogràfics, fabricació de fulles d'or i argent, ornaments per a esglésies, etc.—produeix una sèrie de residus que en major o menor quantitat contenen metalls fins. L'aprofitament d'aquests metalls és interessant, si es té en compte el preu elevat a què normalment es cotitzen. Hi ha tres menes de residus: els anomenats "escobilles", que són les escombraries dels tallers, barrejades amb més o menys metall fi, generalment molt poc; les llimalles, residus procedents de les fileres, torns, prempses, etc., i que generalment són residus rics; i, finalment, els llengots que procedeixen de la fusió de llimalles, botons, etc., i acostumen ésser molt rics. Els més importants de tots aquests residus són les "escobilles", molt menys ho són les llimalles i encara menys els llengots. L'objecte del present treball és una curta explicació del procediment metallúrgic que condueix a l'obtenció dels metalls fins continguts en aquests residus industrials, procediment que vàrem poder estudiar i conduir durant un cert temps.

En el tractament d'aquests residus, cal separar sempre els llengots, que es beneficien separadament com veurem més endavant. Així que arriba un residu a la fàbrica, se'l crema en un forn crematori rectangular, afegint-li

¹ Conferència donada el 12 de gener de 1932 a la "Societat de Química de Catalunya".

serradures o encenalls si la seva constitució no li permet cremar normalment. Les cendres es trituren i garbellen per a separar-ne ferros, etc., i després es pesen. S'analitza el lot i aleshores s'ofereix al venedor el preu que el fabricant considera oportú. Si l'operació convé i es realitza, el residu, que ja s'anomena "cendra", passa al magatzem on s'estiba, donant-li el seu número corresponent.

El procés metallúrgic per a la recuperació dels metalls fins comença fonent les cendres amb litargiri i fundents, a l'objecte d'obtenir llingots de plom que continguin la totalitat dels esmentats metalls. La fórmula del llit de fusió varia segons l'anàlisi de les cendres, tenint en compte llur poder oxidant o reductor. El tipus més corrent és l'indicat a continuació:

| | |
|------------------|----------|
| Cendres | 100 grs. |
| Sosa... .. | 20 " |
| Bòrax | 15 " |
| Sal | 15 " |
| Litargiri | 60 " |
| Carbó | 8 " |

La fusió es fa en un gran forn rectangular, escalfat amb carbó mineral i proveït de ventilador d'insuflació. La solera està formada per sis peces de refractari, còncaues, amb la part còncaua mirant cap amunt. En aquestes concavitats es disposa el plom fos, que de tant en tant es treu punxant el fons. La flama passa per sobre del producte fos i té, per tant, contacte amb ell. Es carrega intermitentment per una trapa posada a sobre de la part del forn més propera a l'entrada de flames. El producte fos recorre el forn; el plom és dipositat en el fons de les soleres, i l'escòria surt per la part posterior i cau en un gran recipient ple d'aigua, on es solidifica, i d'on se l'extreu de tant en tant amb pales; durant les càrregues es para el tiratge, per a evitar pèrdues de productes per la xemeneia.

La marxa del forn es contínua, i dura alguns mesos, fins que tot l'estoc de cendres ha estat elaborat. D'ací que sigui corrent fondre només una o dues vegades l'any, i en forma contínua, si no es té prou primera matèria per a treballar tot l'any seguit.

Un cop obtingut el plom ric en metalls fins, es sotmet a la copellació en un forn adequat. Aquests són forns de reverber escalfats amb carbó, pels quals passa aire a poca pressió. La solera, de refractari, porta un llit de cendra molt atapeït, que es renova en cada operació. Aquesta cendra és molt fina i triada, i es posa per capes successives, apretant-la amb un piló. Aquesta operació és delicada i cal que sigui feta per homes destres,

car, altrament, es poden produir filtracions metàl·liques que ocasionen pèrdues sensibles. A les parets laterals del forn es posen unes finestres que serveixen perquè els obrers treguin el litargiri fos format, que neda per sobre de la capa de plom, amb unes pales adequades. Aquestes finestres porten a sobre unes campanes d'aspiració d'aire, per aspirar els vapors plumbífers i evitar intoxicacions als servidors dels forns.

La copellació es fa de la manera següent: un cop preparada la solera de cendra (copella), es fa un foc molt fluix per a treure la humitat de la cendra, sense que aquesta s'esquerdi. Fet això, es fa més foc i es carreguen els llengots de plom sobre de la solera. Aquests fonen i formen una capa de metall fos sobre de la cendra. L'aire que penetra per les portelles laterals i per dos injectors degudament col·locats, oxida el plom a litargiri. Aquest és absorbit en part per la copella, mentre que l'altra part neda a la superfície del metall. Els obrers, amb cura, van treient la capa de litargiri, poc a poc, per tal que la capa de metall estigui sempre en contacte de l'aire i s'oxidi. A mida que el plom es va oxidant, disminueix el volum de metall, i cal aleshores pujar lentament la temperatura cap als 1.000-1.100° per tal que no es solidifiqui. Durant la copellació, l'oxidació del plom produeix una espècie d'irisació molt típica a sobre de la superfície del metall, i un cop la copellació s'ha acabat, desapareix aquest fenomen i queda la superfície del metall clara i brillant com un mirall. Aleshores cal donar per acabada l'operació, car el metall ja està format només per metalls fins, entre els quals predomina extraordinàriament l'argent.

Durant la copellació, cal una gran cura amb la temperatura, car altrament, i sobretot en acabar l'operació, poden produir-se pèrdues sensibles en argent, que cal evitar sigui com sigui.

Acabada la copellació, es treu el metall fi, i es deixa refredar el forn. Aleshores s'arrenca la copella, que ja no pot servir més degut a trobar-se impregnada de litargiri. Aquest residu es tritura i es barreja amb el litargiri extret pels obrers. El litargiri obtingut, ben triturat, garbellat i analitzat, serveix per a preparar la càrrega del forn de fusió, de què hem parlat abans. Resulta, doncs, que el plom segueix, en aquest procés metallúrgic, un cicle tancat, passant de litargiri a metall i viceversa, i així successivament, i no té altre rol que arrossegar els metalls fins durant la fusió de les cendres. La pèrdua en plom és petita, i sols cal anar-la reposant amb litargiri nou. No pot usar-se litargiri de classe inferior, essent necessari l'ús de producte refinat.

L'elaboració del metall fi obtingut pot fer-se per dos procediments diferents: per via química i per via electroquímica.

I.—*Fer via química.*

El procediment utilitzat per nosaltres era el següent: El metall extret de la copellació es tira en aigua freda, on queda en forma esponjosa, apta per a l'atac amb àcid nítric.

Aquest es fa en grans càpsules o calderetes de fundició esmaltada. Es posa el metall dins de la càpsula i se li afegeix la quantitat d'àcid nítric necessària per a la reacció. Aquesta té lloc de seguida amb gran violència, desprenent-se grans quantitats de vapors nitrosos, que cal captar mitjançant tiratge d'aire per evitar molèsties i enverinaments als obrers. Si al fi de la reacció queda quelcom de metall per atacar, s'escalfa lleugerament fins que tot estigui dissolt. Aleshores s'afegeix aigua (el seu volum), es filtra i es renta el precipitat negre obtingut, fins que les aigües de rentat no precipitin pel ion Cl. Tot l'argent i una part del platí han entrat en solució, i el precipitat negre està format per or i platí.

La solució argèntica clara es precipita amb un petit excés de clorur sòdic i s'obté un precipitat espès i agrumollat de clorur d'argent. Un cop ben dipositat, es filtra i renta amb molta aigua. Aquest rentatge s'ha de fer amb una gran cura, per tal que tot el platí passi a les aigües de rentat, i no en quedi gens ocluit pel clorur d'argent.

El clorur d'argent obtingut s'asseca i després es barreja amb un excés de carbonat de sosa Solvay. La barreja es fon en grans gresols de grafit, amb ço que l'argent queda lliure. Després es tira en motllos, que un cop freds donen barres d'un pes aproximat semblant.

L'argent obtingut s'analitza. No ha de contenir coure, ferro, or ni platí. Ha d'ésser de 99'95 per 100 de puresa.

Les aigües procedents del rentat del clorur d'argent contenen platí. Es precipita aquest metall a l'estat metàl·lic amb formol, zinc o un altre reductor, i aquest precipitat, negre, s'afegeix al residu d'atac primitiu del metall fi.

Aquest residu, que conté ja la totalitat de l'or i platí, es tracta en una gran càpsula de porcellana esmaltada amb aigua règia (vitrina) fins a solució total; s'evapora a sequedat i es reprèn amb àcid clorhídric, diluint la solució obtinguda. Es precipita després l'or amb un petit excés de solució de sulfat ferrós, quedant l'or en forma d'un precipitat groc-brú. Es filtra i renta bé, fins que les aigües i el precipitat no continguin platí. El precipitat d'or obtingut s'escorre bé i asseca un xic. Després, dividit en petits lots de 2-3 quilos cada un, es fon amb el soplet oxi-acetilènic en petites càpsules de refractari, afegint bòrax i carbonat sòdic com a fundents. Els llogots obtinguts són assajats al laminador i després analitzats. Cal arribar

al 99'9 per 100 de puresa. De vegades, cal repetir algunes vegades la fusió per obtenir un producte ben pur.

La solució de platí obtinguda és molt diluïda i conté, a més, ferro. Es precipita el platí amb un reductor dels ja esmentats. S'acaba de purificar dissolent-el novament en aigua règia (vitrina), i evaporant i reprenent amb clorhídric. La solució concentrada obtinguda es tracta amb clorur amònic en excés i alcohol, que precipita la sal amònica, de color groc clar. Si hi ha iridi, el precipitat presenta un color de taronja, però com que a nosaltres no ens interessava la seva separació, es tractava tot seguit sense eliminar-lo. El precipitat, després de rentat i escorregut, s'asseca i escalfa dins d'un gresol en un forn de coc per tal d'obtenir el platí en forma esponjosa. Aquesta esponja es barreja amb bicarbonat humit i bòrax en pols, fent així uns petits lots que es fonen al soplet. El producte obtingut s'examina amb el laminador i s'analitza per a controlar la seva puresa. Tot sovint cal repetir nombroses vegades la fusió amb fundents, fins assolir la puresa necessària.

No cal dir que durant totes aquestes operacions s'ha de treballar amb absoluta escrupolositat analítica, pel gran valor dels productes tractats. Els gresols vells, papers de filtre, escòries, etc., es guarden, cremen i trituren, constituint una nova "escobilla" que conté més o menys metalls fins, i que segueix el tractament metallúrgic normal. Totes les aigües utilitzades en aquestes operacions, inclús les de rentar les mans i aparells, es filtren abans de llançar-les i el residu s'aprofita.

II.—Refinament electrolític.

En la nostra fàbrica es disposava d'una instal·lació Moebius per a l'electròlisi del metall fi procedent de la copellació, la qual donava excel·lents resultats; en part substituï el tractament químic abans esmentat.

Les cubes Moebius són rectangulars i de fusta, revestides interiorment d'una capa isolant de quitrà i colofònia. Dins de la cuba es posen els ànodes formats pel metall fi en forma de plaques rectangulars i els càtodes que són làmines d'argent de superfície ben fina. Les nostres cubes tenien, aproximadament, 150 per 100 cm, i contenien uns 20 elèctrodes alternats, molt propers els uns als altres. Els ànodes porten a llur voltant un saquet de musselina que serveix per a retenir el fang negre d'or i platí junt amb altres metalls que es desprenen dels ànodes a mida que es desintegren. Un dispositiu excèntric permet que les superfícies dels càtodes estiguin en tot moment sotmeses al fregament d'unes barretes, que fan caure el precipitat d'argent cristallí format al fons de les cubes. Aquest és retirat, també, de

tant en tant per mitjà d'un dispositiu mecànic apropiat. L'aparell funciona, doncs, en forma contínua, i només cal anar canviant els càtodes quan ja estan prou menjats.

Les nostres condicions de treball eren:

Composició de l'electròlit: Argent en forma de nitrat=aprox. 1 gr. per litre; àcid nítric=1'12 per litre, i una traça de gelatina $\frac{1}{10000}$

Argent dipositat: Uns 2'3 quilograms per Kwh.

Densitat de corrent: uns 7 amp. per dmq.

Voltatge: 1—1'1 volt.

La forma de treballar era la següent: El metall procedent de la copellació es fon en un forn de coc amb tiratge artificial, i es transforma en plaques de les dimensions convenients. El seu gruix no ha d'ésser excessiu; però convé que siguin bastant gruixudes, per evitar que es desfacin i trenquin massa aviat (1 cm de gruix). Els ànodes es colloquen en les cubes, revestint-els prèviament del saquet de musselina destinat a recollir els fangs.

La composició aproximada dels ànodes pot deduir-se de l'anàlisi d'una grossa operació de copellació:

| | |
|------------|----------|
| Argent... | 600 Kgs. |
| Or ... | 30 " |
| Platí ... | 4 " |
| Coure ... | 7 " |
| Altres ... | 1'5 " |

Les cubes d'electròlit s'omplen d'acord amb la concentració abans esmentada i s'engega corrent en les condicions convenients. Una bomba assegura la circulació de l'electròlit. Convé vigilar-lo, car si conté més del 4 per 100 de coure es precipita en part junt amb l'argent. Per evitar això, quan la concentració s'apropa al 4 per 100, s'afegeix una certa quantitat d'electròlit nou.

Quan els ànodes estan desgastats, es treuen els trossos que queden junt amb els sacs corresponents, i es substitueixen per altres de nous. L'argent és arrencat automàticament i es treu de tant en tant en forma cristal·lina.

L'argent obtingut és ben rentat i fos en gresols de grafit amb una capa de fundent.

Les aigües de rentat de l'argent, així com els banys vells, són aprofitats

precipitant llur argent amb clorur sòdic. Aquest clorur es fon després amb sosa Solvay en la forma ja indicada.

Els trossos d'ànodes residuals es refonen per a obtenir-ne de nous. El fang negre obtingut dels saquets, es renta amb aigua, dissol en aigua règia i sofreix el tractament químic indicat abans per a separar l'or del platí. Aquest tractament deixa un petit residu de clorur d'argent, el qual és aprofitat després per a l'obtenció de dit metall, en la forma corrent.

Durant el temps que vaig ocupar-me d'aquesta indústria es portaren a terme algunes experiències per a utilitzar el procediment electroquímic Wahlwill per a la separació de l'or. En el que vaig poder veure, els resultats no foren del tot satisfactoris, si bé no conec el resultat que definitivament donaren un cop vaig absentar-me de l'empresa en què es portaven a terme.

Per a beneficiar les llimalles netes i els llogots poden seguir-se dos camins: l'atac químic directe, o bé convertir-los en pols per desintegració i afegir-los a les escobilles. Normalment, seguïem el primer procés. Primerament, calia analitzar-los, i després, segons el contingut, s'els fonia amb la quantitat d'argent necessària per a poder fer un primer atac amb àcid nítric, de forma que tot l'argent quedés dissolt i després pogués seguir-se el procés normal químic que ja hem explicat.

A continuació, donem uns anàlisis d'"escobilles" per a fer-se càrrec de llur contingut en metalls fins per 10 grams de cendres:

Núm. 1.—*Escobilla "Morera", de Saragossa:*

| | |
|-----------|-------|
| Or... | 0.068 |
| Argent... | 0'015 |
| Platí ... | 0'009 |

Núm. 2.—*Escobilla "Montoto", de Barcelona:*

| | |
|-----------|-------|
| Or... | 0.040 |
| Argent... | 0'150 |
| Platí ... | 0'005 |

Núm. 3.—*Escobilla "Sanosa", de Barcelona:*

| | |
|-----------|--------|
| Or... | traces |
| Argent... | 0'380 |
| Platí ... | res |

Núm. 4.—*Escobilla "Montañez", de Màlaga:*

| | |
|-----------|-------|
| Or... | 0.230 |
| Argent... | 0'140 |
| Platí ... | 0'095 |

Núm. 5.—*Escobilla* "Salmas", de Barcelona:

| | |
|-----------|-------|
| Or... | 0.020 |
| Argent... | 0'001 |
| Platí ... | res |

El més corrent són "escobilles" amb més o menys argent i poc or. El platí no és gaire corrent; però com que aquests darrers anys ha augmentat el seu consum, se'l troba més freqüentment.

J. UHTHOFF I FERRAN