

UTICAJ METROLOGIJE NA UŠTEDE U PROIZVODNJI PREDMETA OD DRAGOCENIH METALA

Mladen Mirić¹

¹ *Direkcija za mere i dragocene metale*

Ključne reči : dragoceni metali, destruktivne, nedestruktivne, vreme, rafinacija, XRF

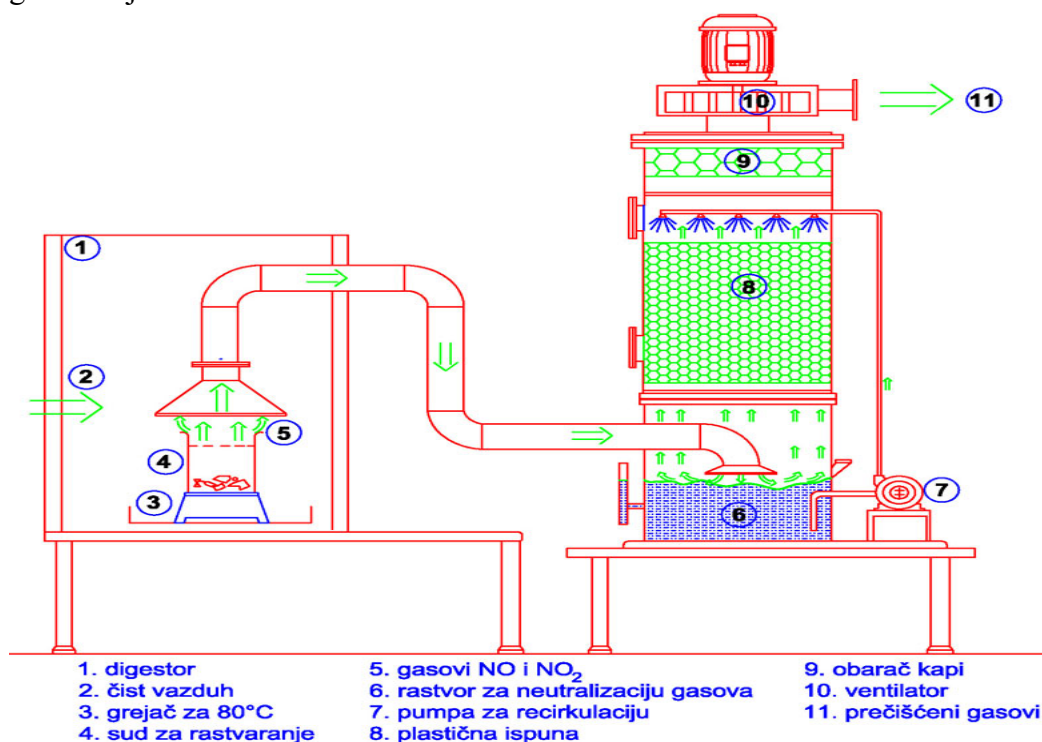
Kratak sadržaj

Uzevši u obzir kontinualni rast cene dragocenih metala na svetskim berzama (pogotovu Au 71 eura za gram čistog) nameće se sve veća potreba za uštedom u procesu proizvodnje od ovih sirovina. Počev od rafinacije lomljenog zlata, zatim pravljenja legura za izradu nakita mešanjem i topljenjem čistog zlata sa odgovarajućim predlegurama, kontrole poluproizvoda i na kraju finalnog proizvoda. Za detekciju prisustva i određivanje masenog udela zlata Au u hemijskim jedinjenjima koriste se sada već standardizovane metode koje se mogu podeliti na destruktivne i nedestruktivne. U destruktivne metode (mora se uzorak-predmet trajno oštetiti i ne može se vratiti u prvobitno stanje) spada metoda kupelacije za određivanje zlata. Ova metoda odlikuju se velikom tačnošću ali ima veliko vreme izvođenja. Nedestruktivna metoda XRF (uzorak-predmet se ne oštećuje) se sve više primenjuje jer skraćuje vreme analize ali nema tačnost kao spomenute nedestruktivne metode

Rafinacija

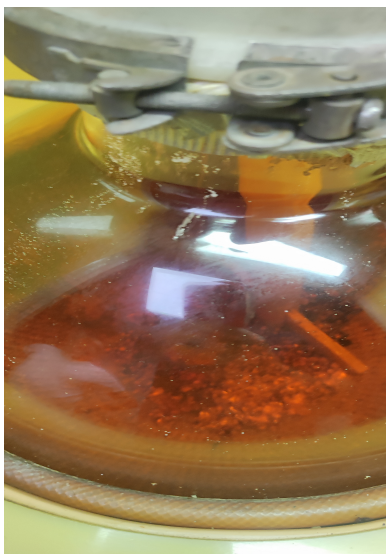
Najosnoviji način nabavljanja sirovine (zlata Au) proizvođača predmeta od dragocenih metala je otkup lomljenog zlata od fizičkih i pravnih lica. Takva sirovina nije odmah upotrebljiva za direktnu izradu nakita jer često predstavlja skup delova predmeta od različite finoće zlata, te je potrebno pomoću XRF uređaja proveriti finoću. Sa okvirnim poznavanjem finoće prelazimo na proces rafinacije pri kome se teži da se dobije što čistije zlato po mogućstvu finoće 999,9.

Rafinacija Au i Ag je skup hemijskih postupaka kojima se iz različitih materijala i otpadnih sirovina, dobijaju čisti metali koji se potom koriste za pravljanje legura za izradu nakita. U zavisnosti od stepena finoće materijala koji se tretira rafinacija može biti elektrolitička (preko 950) i hemijska. To predstavlja dosta dug, složen i prljav posao koj uključuje sledeće operacije: odmašćivanje i merenje loma, topljenje sirovine uz dodavanje čistog Cu radi obaranja finoće, granulacija livenjem u vodi, rastvaranje metala u HNO_3 , odvajanje taloga au od tečnog dela, rastvaranje taloga Au carskom vodom (HNO_3 i HCl), filtriranje dobijenog rastvora, regulacija kiselosti i neutralizacija HNO_3 , priprema reducenata za obaranje Au, obaranje Au iz rastvora, odvajanje taloga sa Au od tečnog dela, sušenje, topljenje i livenje ili granulacija Au.



Slika 1. Šematski prikaz rafinacije

Na slici 1. prikazan je zatvoreni sistem rafinacije sa kompletnim postupkom. Ovaj proces se prati kroz monitoring štetnih gasova i ne bi trebalo da predstavlja ekološki problem ako se radi po strogo propisanim pravilima ovog složenog procesa.



Slika 2. Refinacija u realnim uslovima

Tehnološki načini izrade legura za izradu nakita

U zavisnosti od tehnologije izrade (valjanje/štanc, livenje, pletenje ili kovanje) kao i boje nakita koju želimo da dobijemo, rafinisano zlato mešamo sa odgovarajućim predlegurama po proračunu u zavisnosti od željene finoće koju želimo da dobijemo

Tehnologija livenja



Slika 3A. Injektor za vosak



Slika 3B. Zlatarska grana u vosku



Slika 3C. Livnica



Slika 3D. Livena grana zlatnog nakita

U razne kalupe preko injektora (slika 3A) se uliva vosak, kada se on stvrdne, otvara se kalup i vadi se model. Kada se izvadi oko 100 ovakvih modela oni se redjaju na jednu osnovnu voštanu granu. Tako napravljena voštana grana (Slika 3B) stavlja se u kalup sa gipsom. Taj kalup se zatim peče na 660°C , iz tog kalupa vosak iscuri a gips se stvrdne, taj gipsani kalup se stavlja u livnicu (Slika 3C) u koji je prethodno dodata smeša čistog zlata i odgovarajuće predlegure za livenje. Pravovremenim topljenjem i mešanjem uz maksimalnu primenu tehničkih karakteristika same livnice (temperatura, pritisak...) dobija se odgovarajuća legura koja se lije u već dobijene kalupe. Posle hladjenja razbijamo gips i dobijamo livenu granu zlatnog nakita (slika 3D). Komadi nakita sa te livene grane se seku i idu na dalju tehnološku obradu, proces elektro i ultrazvučnog poliranja. Karakteristika livenog nakita je, ukoliko se primene svi tehničko tehnološki proces, je ta da su komadi nakita homogeni i svaki ima istu finoću.

Tehnologija valjanja

U nekoj od livnica (indukciona, vakuum, centrifugalna...) pravovremenim topljenjem i mešanjem čistog zlata i odgovarajuće predlegure za valjanje dobija se odlivak legure zlata koji ide na dalju obradu na valjačkom stanu (slika 4A). Tako dobijeni odlivak tretiramo propuštanjem kroz valjački stan tako da posle svake provlake smanjujemo rastojanje izmedju valjaka, proces traje dok ne dobijemo željenu debljinu liva u zavisnosti od proizvoda koji želimo da napravimo. Najdeblji lim je od 0,8 do 2 mm za burme, 0,5 do 0,5 mm za zlatnike i 0.3 do 0,4 mm za izradu šupljeg nakita i nekih poluproizvoda. Legure žutog zlata provlačimo na valjačkom stanu od 5 do 7 puta do potpunog otvrdnjavanja legure, pa leguru žarimo na 660°C do potpune rekristalizacije. Legure belog zlata su tvrđe zbog prisustva Zn i Ni tako da trpe manji stepen deformacije i kod njih se proces rekristalizacije i zagrevanja vrši posle 3 do 5 provlaka. Dobijeni lim različitih debljina zatim obrađujemo na različitim mašinama. Ukoliko želimo da napravimo zlatnike metodom kovanja koristimo

velike hidraulične prese potiska i do 20 t (slika 4B), za dobijanje takozvanih štanc privezaka koristimo obične prese od 3 do 5 T (slika 4C). Za izradu nepravilnih obilka koristimo CNC mašinu (slika 4D) ili laser (slika 4E), a za izradu burmi koristimo kružne makaze za sečenje lima u kombinaciji sa CNC mašinom i laserom. Karakteristika valjanog nakita je da nije homogen zbog velikih deformacija i odgrevanja u samom procesu proizvodnje - ovde može doći do odstupanja u finoći nakita. Ovde dolazi do velikih grešaka jer proizvođači ostatke lima ponovo pretapaju bez izvršenog procesa rafinacije i ponavljaju proces valjanja pri čemu dolazi do velikih odstupanja u finoći nakita.



Slika 4A. Valjački stan



Slika 4B. Hidraulična presa



Slika 4C. Zavojna presa



Slika 4D. CNC mašina



Slika 4E. Laser za nakit

Analiza sadržaja materijala sa XRF tehnikom

XRF (X-ray fluorescence) tehnika je nedestruktivna analitička tehnika koja se koristi za određivanje elementarnog sastava materijala. Ovom tehnikom, XRF analizatori se pobuđuju primarnim izvorom rendgenskih zraka, a hemija uzorka se određuje merenjem fluorescencije rendgenskih zraka koja se emituje iz uzorka. Svaki od elemenata prisutnih u uzorku proizvodi skup karakteristične rendgenske fluorescencije koja je jedinstvena za taj specifični element. Stoga je XRF spektroskopija prepoznata kao odlična tehnologija za kvalitativnu i kvantitativnu analizu sastava materijala.

Većina atoma ima nekoliko orbitala elektrona. Kada energija rendgenskih zraka uzrokuje da elektroni uđu i izađu iz ovih orbitalnih nivoa, stvaraju se XRF pikovi različitog intenziteta u cijelom spektru. Maksimalna energija definira element, a visina ili intenzitet pika je općenito indikator koncentracije. Tokom analize, analizator emituje usmereni snop zračenja kada je cev pod naponom. Treba uložiti razumne napore da se izloženost zračenju zadrži što je dalje moguće ispod granica doze. Tri faktora koja minimiziraju izloženost zračenja su: vreme, udaljenost i zaštita. Rengenska fluorescentna spektroskopija (XRF) meri karakteristične rengenke zrake emitovane iz uzorka nakon što je bombardovan visokoenergetskim zračenjem. Ova analitička tehnika koristi se za merenje osnovnog sastava metala keramike i kompozitnih materijala. Ova tehnika se takođe može koristiti za merenje sadržaja metala u polimernoj matrici i daje kvantitativne ili polukvantitativne rezultate zavisno o uzorku.

XRF uređaj

Kako bi potigli uštede i kako bi nam proces proizvodnje nakita bio što efikasniji a samim tim i ekonomičniji, potrebno je da se pridržavamo svih tehničko-tehnoloških propisa u pogledu korišćenja mašina i opreme, kao i da vršimo analize XRF uređajem pri svakom koraku u proizvodnji. Za potrebe ovog eksperimenta i rada koristili smo Lanscientific XRF uređaj u laboratoriji za dragocene metale u OKN Niš.



Slika 5. Lanscientific XRF uređaj

Nakon izvršene rafinacije potrebno je uraditi XRF analizu čistog Au (fine gold). Tako dobijeni rezultat služi nam kao osnova za pravljenje proračuna i odmeravanje predlegure koja se dodaje čistom zlatu i čijim mešanjem i topljenjem se dobija legura za izradu nakita.



Slika 6A. Granule čistog Au

SCOREX - ver 19.731.1

File Analyze Data Tool Help

40kV 220µA

VIDEO RESULT SPECTRUM

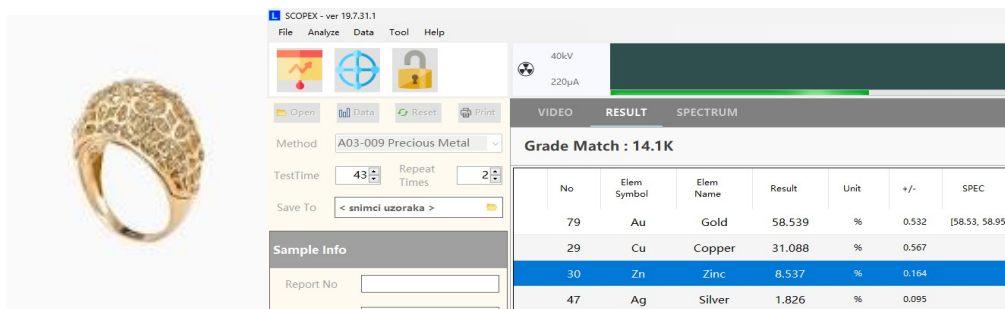
Grade Match : 23.9K

No	Elem Symbol	Elem Name	Result	Unit	+/-	SPEC
79	Au	Gold	99.573	%	0.032	[99.36, 99.78]
47	Ag	Silver	0.417	%	0.032	

Sample Info

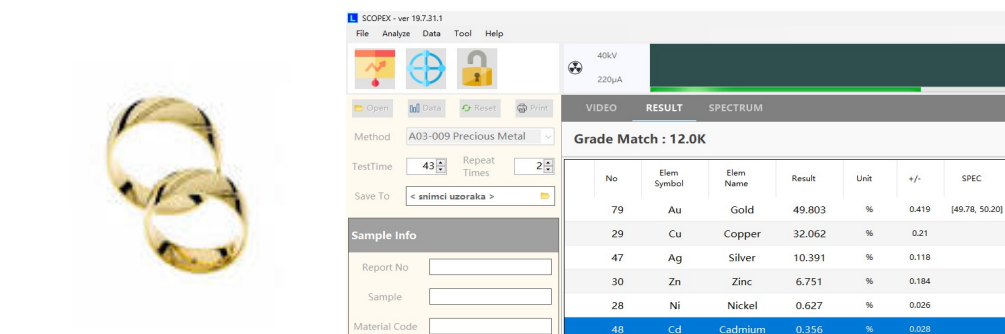
Slika 6B. Rezultat XRF analize čistog Au

Rezultati ove analize pokazuju nam da nam je Au finoće skoro 996/1000. Ovo je dosta velika finoća, u stvari Au je dosta čisto tako da ga možemo mešati sa odgovarajućim predlegurama uz odgovarajuće proračune. Najbolja opcija je da uradimo elektrolizu ovog zlata pri čemu bi e dobilo čisto Au finoće 999/1000. Kako ovaj proces poskupljuje sam proces proizvodnje, proizvođači se odlučuju za mešanje predlegure sa zlatom u ovom slučaju 996/1000.



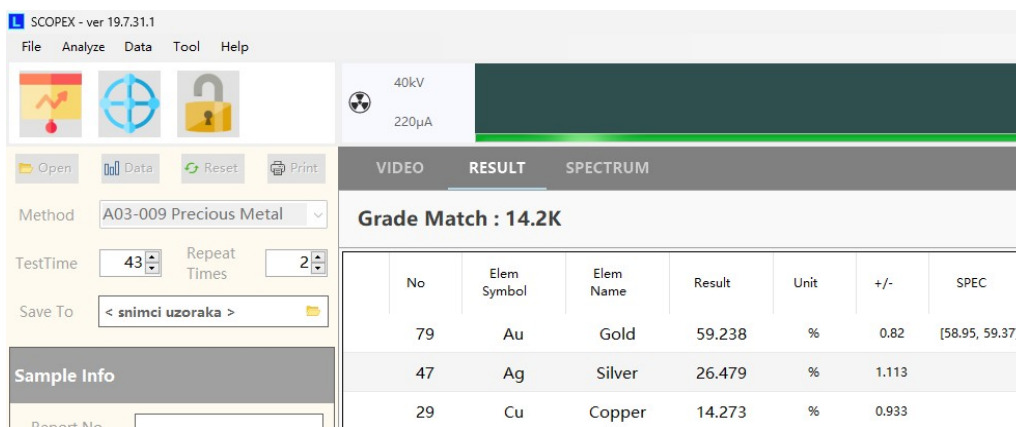
Slika 7A. Liveni prsten žutog Au Slika 7B. Rezultat XRF Liveni prsten žutog Au

Kod ovog prstena imamo idealnu finoću, malo iznad 585/1000.



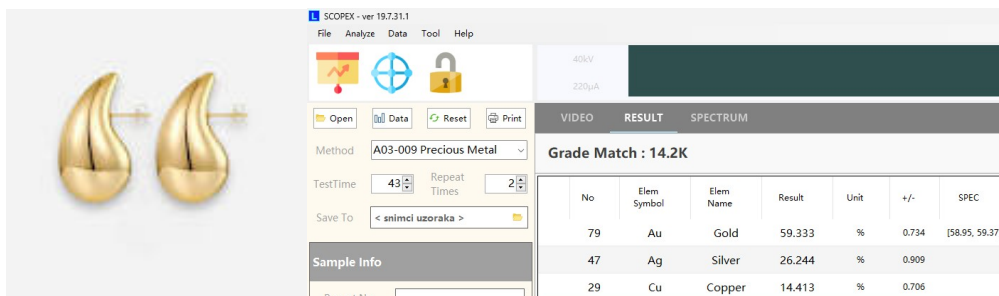
Slika 8A. Par valjanih zlatnih burmi Slika 8B. Rezultati ispitivanja zlatnih burmi

U ovom slučaju rezultati XRF ispitivanja pokazuju da su ove burme predmeti finoće 498/1000 što je za 87 % manje od najmanje zakonske finoće 585/1000 i ne mogu se pustiti u promet. Ovde je očigledno došlo do neke greške u tehničko-tehološkom procesu (loše određena polazna finoća Au, loš proračun, ne pridržavanje parametara u proizvodnom procesu.)



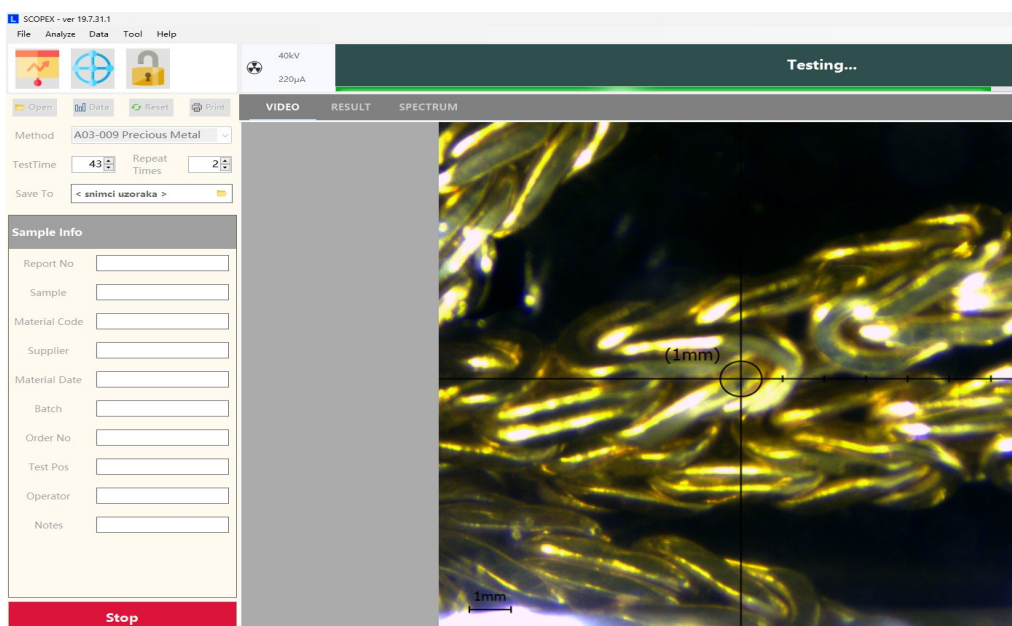
Slika 9. Odlivak zlata za izradu nakita valjanjem i izvlačenjem

U ovom primeru imamo relativno dobru finoću odlivka žutog Au (za 7 % od najmanje zakonske finoće 585/1000) koji se dalje obrađuje već opisanom tehnologijom valjanja.

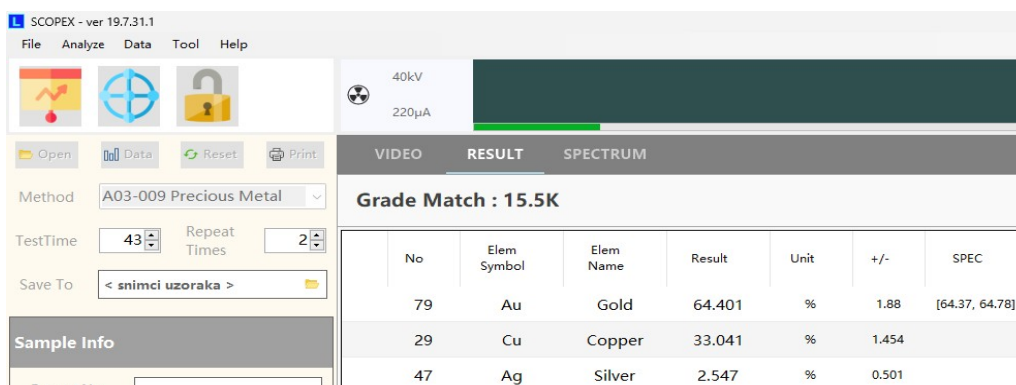


Slika 10A. Žute Bottega minđuše Slika 10B. Rezultati XRF ispitivanja

Posle kompleksnog tehničko-tehnološkog procesa (valjanja, odgrevanja, sečenja, lemljenja) ove minđuše imaju finoću za 8 % veću od zakonske 585/1000 što, je ako sagledavamo polaznu finoću 592/1000, optimalna proizvodnja uz punu primenu i kontrolu svih parametara.



Slika 11A. Lanac žuto Au kraljevki rad



Slika 11B. Rezultat XRF ipitivanja lanac žuto Au kraljevski rad

Posle kompleksnog tehničko-tehnološkog procesa (valjanja, odgrevanja, izvlačenja) ovaj lanac ima finoću za 59 ‰ veću od zakonske 585/1000 što je veoma neefikasan proces proizvodnje

Zaključna razmatranja

Da bi proces proizvodnje predmeta od dragocenih metala bio što efikasniji merenja se moraju vršiti u svim fazama tehničko-tehnološkog procesa. Takođe puna primena svih propisanih parametara (temperature, vreme, pritisak) je obavezna. da bi se dobila finoća približno ili malo iznad 585/1000. Ukoliko je 59 ‰ viša to predstavlja 59 g čistog Au na 1 kg gotovog nakita što je prevedeno u novac oko 4180 eura. Manje finoće povlače za sobom ponavljanje procesa ili ako proizvođač to radi svesno stroge zakonske konsekvence ako se to otkrije.

LITERATURA

- [1] S. Antal, Đ. Stamenković rafinacija zlata i srebra 2001
- [2] Puddephatt R.J. "The chemistry of gold", Elsevier Scientific Pub. Co., New York, 1979.
- [3] Pešić M., Mišković B., Milenković V. "*Prerada metala u plastičnom stanju*", TMF, Beograd, 1981.
- [4] Gertik P. "*Plemeniti metali*", GIP Slobodan Jović, Beograd, 1997.
- [5] Stuparević L., Marković D., Gusković D., Ivanov S. "*Ispitivanje uticaja termomehaničkog režima prerade na strukturu i svojstva legura zlata za izradu nakita*", 5. Jugoslovenski simpozijum o Metalurgiji, Beograd 1992, zbornik radova strana 541.
- [6] Mirić M., Marković D., Gusković D. "*Uticaj termomehaničkog režima valjanja na svojstva traka od belog zlata za izradu nakita*" 38. Međunarodno Oktobarsko Savetovanje Rudara i Metalurga, Donji Milanovac 2006, knjiga saopštenja strana 704.
- [7] www.kitconet.com