
МЕТАЛЛУРГИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Издание 2-е, переработанное и дополненное

Под общей редакцией *Л. В. Чугаева*

Допущено Министерством высшего и среднего специального образования СССР в качестве учебника для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности «Металлургия цветных металлов».



МОСКВА «МЕТАЛЛУРГИЯ» 1987

УДК 669.21/23

И. Н. МАСЛЕНИЦКИЙ, Л. В. ЧУГАЕВ, В. Ф. БОРБАТ,
М. В. НИКИТИН, Л. С. СТРИЖКО

Рецензенты: кафедра металлургии благородных и редких металлов Красноярского института цветных металлов им. М. И. Калинина; канд. техн. наук В. В. Лодейщиков

УДК 669.21/23

Металлургия благородных металлов. Учебник для вузов / Масленицкий И. Н., Чугаев Л. В., Борбат В. Ф. и др. / Под редакцией Чугаева Л. В. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Металлургия, 1987, 432 с.

Во втором издании (первое — в 1972 г.) рассмотрены теория и практика металлургии благородных металлов. Описаны физико-химические основы процессов извлечения золота и серебра из коренных руд. Изложены термодинамика и кинетика процессов цианирования, осаждения и аффинажа золота и серебра. Приведены наиболее распространенные и перспективные методы извлечения золота из упорных руд и концентратов, получения металлов платиновой группы и их свойства. Рассмотрена переработка вторичных благородных металлов.

Для студентов вузов, изучающих металлургию цветных металлов. Ил. 153. Табл. 36. Библиогр. список: 48 назв.

М 2603000000—151 44—87
040(01)—87

© Издательство «Металлургия» 1987

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	6
Часть первая. МЕТАЛЛУРГИЯ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА	8
Глава I. Главнейшие исторические этапы развития металлургии золота и серебра	8
Глава II. Свойства и применение золота и серебра	12
§ 1. Общая характеристика металлов и их физические свойства	12
§ 2. Химические свойства золота	13
§ 3. Химические свойства серебра	20
§ 4. Применение золота и серебра	25
Глава III. Руды и минералы золота и серебра	28
§ 1. Типы руд и месторождений. Добыча золота и серебра	28
§ 2. Минералы золота	34
§ 3. Минералы серебра	36
§ 4. Общие принципы извлечения золота и серебра из рудного сырья	37
Глава IV. Подготовка руд к извлечению золота и серебра	38
§ 1. Дробление и измельчение	38
§ 2. Сортировка и первичное обогащение крупнокусковой руды	42
Глава V. Гравитационные методы извлечения золота из руд	43
Глава VI. Амальгамация золотых руд и концентратов	57
§ 1. Теоретические основы процесса	58
§ 2. Способы амальгамации	62
§ 3. Обработка амальгамы	67
§ 4. Применение амальгамации в схемах золотоизвлекательных фабрик	68
Глава VII. Физико-химические основы цианистого процесса	69
§ 1. Термодинамика процесса цианирования	69
§ 2. Кинетика процесса цианирования	74
§ 3. Электрохимическая природа растворения благородных металлов	91
§ 4. Факторы, определяющие скорость цианирования в заводских условиях	99
§ 5. Гидролиз цианистых растворов. Защитная щелочь	106
Глава VIII. Взаимодействие цианистых растворов с сопутствующими минералами	109
Глава IX. Практика цианирования	126
§ 1. Методы цианирования	126
§ 2. Цианирование просачиванием	127
§ 3. Кучное выщелачивание	131
§ 4. Цианирование перемешиванием	133
Глава X. Отделение золотосодержащих растворов от хвостов	146
§ 1. Декантация	146
§ 2. Фильтрование	151

Глава XI. Осаждение благородных металлов из цианистых растворов методом цементации	164
§ 1. Физико-химические основы осаждения золота цинком	165
§ 2. Практика процесса	171
§ 3. Обработка цианистых осадков	180
§ 4. Регенерация цианистых растворов	188
§ 5. Осаждение алюминием	189
Глава XII. Сорбционный процесс	190
§ 1. Свойства ионообменных смол	190
§ 2. Сорбционное выщелачивание	194
§ 3. Особенности сорбции золота из цианистых растворов и пульп	196
§ 4. Технологические параметры сорбционного процесса	202
§ 5. Аппаратурное оформление и практика сорбционного выщелачивания	208
§ 6. Регенерация ионита	212
§ 7. Аппаратурное оформление процесса регенерации	220
§ 8. Осаждение золота из тиомочевинных растворов	226
§ 9. Сорбция активными углями	235
Глава XIII. Очистка сточных вод золотоизвлекательных фабрик	242
Глава XIV. Схемы переработки кварцевых руд	247
Глава XV. Техника безопасности при работе со ртутью и цианидами	262
Глава XVI. Извлечение золота из упорных руд и концентратов	266
§ 1. Общая характеристика упорных руд и концентратов	266
§ 2. Флотационное обогащение золотосодержащих руд	269
§ 3. Руды с тонковкрапленным золотом	271
§ 4. Медистые руды	284
§ 5. Сурьмянистые руды	286
§ 6. Углистые руды	288
§ 7. Глинистые руды	291
§ 8. Феррозолотые руды	294
§ 9. Гравитационные концентраты	294
§ 10. Комплексное использование золотосодержащих руд	296
Глава XVII. Извлечение золота и серебра из медеелектролитных шламов	297
§ 1. Химический и вещественный состав шламов	297
§ 2. Переработка шламов	299
§ 3. Плавка на серебрянозолотой сплав	307
Глава XVIII. Аффинаж золота и серебра	310
§ 1. Сырье и подготовка его к аффинажу	310
§ 2. Хлорный процесс	312
§ 3. Электролитическое рафинирование серебра	315
§ 4. Электролитическое рафинирование золота	328
§ 5. Кислотные методы аффинажа	338
§ 6. Унос драгоценных металлов с отходящими газами литейных и электролизных цехов и очистка газов	340
§ 7. Безвозвратные потери благородных металлов при аффинаже	341
§ 8. Обработка отходов производства	341
§ 9. Контроль технологического процесса и баланс драгоценных металлов	342

Глава XIX. Производство вторичных золота и серебра	343
§ 1. Классификация и характеристика отдельных видов вторичного сырья, содержащего золото и серебро	343
§ 2. Опробование сырья	345
§ 3. Переработка вторичного золотосодержащего сырья	346
§ 4. Технологическая схема переработки вторичного серебросодержащего сырья	350
§ 5. Производство азотнокислого серебра (ляписа)	360
Часть вторая. МЕТАЛЛУРГИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ	361
Глава XX. Производство и применение платиновых металлов	361
§ 1. Историческая справка	361
§ 2. Сырьевая база	363
§ 3. Производство и потребление платиновых металлов	364
Глава XXI. Основные свойства платиновых металлов	369
§ 1. Положение в периодической системе элементов	369
§ 2. Физические свойства	371
§ 3. Химические свойства	373
Глава XXII. Поведение платиновых металлов в обогащительных операциях	379
§ 1. Формы нахождения платиновых металлов в рудах	379
§ 2. Получение платиновых металлов из россыпей	382
§ 3. Извлечение платиновых металлов при обогащении сульфидных платинусодержащих руд	382
Глава XXIII. Поведение платиновых металлов при металлургической переработке сульфидных платинусодержащих руд и концентратов	384
§ 1. Основные технологические операции переработки медно-никелевых концентратов	384
§ 2. Физико-химические основы поведения платиновых металлов при переработке сульфидного сырья	386
Глава XXIV. Переработка платинусодержащих шламов	402
Глава XXV. Аффинаж платиновых металлов	408
§ 1. Сырье для получения платиновых металлов	408
§ 2. Переработка шлиховой платины	409
§ 3. Переработка концентратов платиновых металлов, получаемых из анодных шламов медно-никелевого производства	414
§ 4. Направления совершенствования аффинажного производства	415
§ 5. Оборудование аффинажных цехов	418
§ 6. Переработка вторичного платинусодержащего сырья	424
Рекомендательный библиографический список	427
Предметный указатель	429

ПРЕДИСЛОВИЕ

В Основных направлениях экономического и социального развития СССР на 1986—1990 годы и на период до 2000 года, принятых XXVII съездом КПСС, намечены новые рубежи развития цветной металлургии. В числе отраслей, развитие которых предполагается осуществлять опережающими темпами, названа золотодобывающая промышленность. Это ставит перед высшей школой задачу улучшения подготовки специалистов по металлургии благородных металлов. Цель настоящего учебника — способствовать решению этой задачи.

С момента выхода первого издания учебника прошло 15 лет. За это время в металлургии благородных металлов произошли значительные изменения.

В отечественной золотоизвлекательной промышленности широкое распространение получила сорбционная технология. Уже в течение многих лет в СССР работает ряд предприятий, использующих процесс сорбции золота ионообменными смолами непосредственно из рудных пульп. Успешно решены вопросы регенерации ионообменных смол, осаждения золота из получаемых элюатов. Накопленный опыт свидетельствует о больших преимуществах сорбционной технологии.

За рубежом довольно широко распространен метод кучного выщелачивания золотосодержащих руд, позволяющий рентабельно перерабатывать бедные руды. На ряде предприятий внедрен метод сорбции золота из пульп с помощью активных углей.

Не менее серьезные изменения произошли в металлургии платиновых металлов. Достаточно сказать, что мировое производство этих металлов за последние 10 лет почти удвоилось. Расширились наши представления о физико-химических закономерностях поведения платиновых металлов при обогащении и металлургической переработке сульфидных медно-никелевых руд. При этом существенные изменения произошли и в технологии извлечения платиновых металлов.

Во 2-м издании этого учебника авторы уделяют внимание новшествам в металлургии благородных металлов, появившимся за последние 10—15 лет.

Учебник состоит из двух частей: часть первая посвящена металлургии золота и серебра, часть вторая — металлургии платиновых металлов. Как и в первом издании, технология извлечения золота из россыпных руд в учебни-

ке не рассмотрена, поскольку этот вопрос освещен в соответствующих курсах горных и обогащительных специальностей. Учитывая большую роль вторичного сырья в производстве благородных металлов, учебник дополнен соответствующими разделами.

По сравнению с первым изданием (1972 г.) учебник практически полностью переработан и дополнен новыми материалами. В переработке принимали участие: Л. В. Чугаев (гл. I—III и VII—XVIII), В. Ф. Борбат (гл. XX—XXV), М. В. Никитин (гл. IV—VI); гл. XIX написана Л. С. Стрижко.

При окончательной подготовке учебника к изданию авторы с благодарностью учли рекомендации и замечания рецензентов — преподавателей кафедры металлургии благородных и редких металлов Красноярского института цветных металлов им. М. И. Калинина (зав. кафедрой докт. техн. наук проф. И. И. Смирнов) и канд. техн. наук В. В. Лодейщикова. Авторы признательны Т. М. Сидоровой за техническую помощь в подготовке рукописи к печати.

Глава I

ГЛАВНЕЙШИЕ ИСТОРИЧЕСКИЕ ЭТАПЫ РАЗВИТИЯ МЕТАЛЛУРГИИ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА

Золото является одним из немногих металлов, находящихся в природе в самородном состоянии. Крупные самородки и зерна этого металла, отличающиеся своим цветом, блеском и высокой плотностью, привлекали внимание человека еще в далекие времена. Есть основания считать, что возникновение добычи золота относится к доисторическим временам. Однако более или менее точные сведения по истории добычи золота имеются начиная с древних веков (4000—5000 лет до н. э.). Известно, что золото в относительно больших количествах добывалось ассирийцами, вавилонянами, греками и позже римлянами. Добыча золота в ту эпоху представляла собой одну из отраслей рабовладельческого хозяйства, в которой использовали громадное количество рабочей силы для выполнения несложных, но трудоемких операций промывки золотоносных песков, толчения и истирания коренных руд с последующей промывкой тонконзмельченного материала. Технических приспособлений было немного, так как наличие дешевой, практически даровой рабочей силы не стимулировало их применение. В древних египетских рудниках вручную дробили добытые золотые руды, донмельчали их в каменных ступах и истирали между жерновами из твердых горных пород. Для выделения золотинок применяли промывку на примитивных шлюзах, иногда на шкурах животных. В древнем Египте были известны приемы плавки золота и даже его рафинирования посредством купелирования. По-видимому, был известен способ разделения сплавов золота и серебра действием кислот. Есть основание считать, что даже извлечение золота ртутью (амальгамация) осуществлялось уже более 2000 лет тому назад.

Основными центрами добычи золота в древности были: Африка, (Верхний Египет, Нубия), Испания, территория современной Венгрии и частично Румынии, Болгарии и Галиции, некоторые районы Малой Азии, Кавказа. Имеются сведения о добыче в это время золота в Китае и Америке.

Серебро также было известно человеку уже в глубокой древности. Самые ранние разработки серебра велись в восточной части Малой Азии в IV тысячелетии до н. э. Позднее серебряные месторождения разрабатывали в Армении и Бактрии (верхнее и нижнее течение Аму-Дарьи). Около 500 лет до н. э. начали разработку серебряно-свинцовых руд в Греции. В течение нескольких столетий добываемое здесь серебро служило основой экономического могущества Афин. В более поздние времена (XIII—XV вв.) серебро добывали в Трансильвании (Румыния) и Богемии (Чехия).

С развитием товарного производства золото и отчасти серебро приобрели значение меновых эквивалентов и меры стоимости, выполняя функцию денег. Этому способствовали такие их свойства как дели-

мость, однородность, сохраняемость (химическая стойкость), высокая удельная стоимость.

В средние века хозяйство приняло в большинстве случаев натуральный характер, и значение товарообмена уменьшилось. Поэтому в течение многих столетий этого периода техника добычи золота и серебра находилась на старом уровне, а в ряде случаев даже оказались забытыми прежние способы работы. Вместе с тем следует отметить, что многочисленные работы алхимиков в то время дополнили химические сведения о серебре и золоте.

Эпоха Возрождения характеризуется некоторыми усовершенствованиями в обработке руд и заметным увеличением добычи золота и серебра. Так, были созданы установки для добычи золота гидравлической промывкой россыпей. В XV—XVI вв. было введено мокрое измельчение руд в толчеях с последующей промывкой и амальгамацией.

Добыча золота начала развиваться с XVI в. после открытия Америки. Она значительно возросла в 1681—1760 гг., когда в эксплуатацию были вовлечены богатые россыпи Бразилии. Производство серебра в то время также возросло в связи с открытием в Мексике, Боливии и Перу крупных месторождений этого металла. Следующий период повышения добычи золота произошел в 20—50-е годы XIX в. в связи с открытием и интенсивной разработкой ряда россыпных месторождений в России.

Значительный подъем капиталистического хозяйства, развитие путей сообщения, крупнейший промышленный переворот, вызванный появлением паровых двигателей в промышленности и на транспорте, оживили торговые отношения, появился большой спрос на драгоценные металлы и особенно на золото, что привело к поискам и открытию новых крупных его месторождений. В 1848 г. богатейшие россыпные месторождения золота были открыты в Калифорнии (США), а в 1851 г. — в Австралии. В Неваде (США) были обнаружены большие запасы серебряных руд.

Однако уже через несколько лет в золотодобывающей промышленности наступает депрессия вследствие истощения богатых золотых россыпей. В этот период начинают вводить технические усовершенствования. Механизация добычи и промывки россыпей позволяет включить в эксплуатацию бедные россыпи, ранее считавшиеся непродуманными. Строят механизированные толчейные амальгамационные фабрики для обработки коренных золотых руд. Сульфидные руды и концентраты, не поддающиеся обработке амальгамацией, подвергают окислительному обжигу, и золото извлекают хлоринацией. Часть упорных сульфидных руд перерабатывают на металлургических заводах плавкой на штейн с последующим переделом на металл.

Резкий и длительный подъем золотодобычи начался в 90-е годы прошлого столетия, когда в Южной Африке открыли и начали эксплуатацию крупнейшего в мире месторождения коренных золотосодержащих руд — Витватерсранд, до сих пор дающее большую часть мировой добычи золота. Примерно тогда же были открыты богатые россыпные месторождения на Юконе (Канада) и Аляске (США). Вскоре, однако, эти россыпи оказались почти полностью выработанными.

Истощение россыпных месторождений и открытие мощных запасов коренного золота потребовало разработки новых, более совершенных методов извлечения рудного золота. Предпосылки для этого имелись. В России Багратюн (1843 г.) и немного позже в Европе Эльснер (1846 г.) и Фарадей (1856 г.) изучили условия растворения золота в разбавленных цианистых растворах и установили участие в этом процессе кислорода воздуха. С тех пор исследователи и практики неодно-

кратно пытались применить цианистые растворы для выщелачивания золота, однако, только в 1888—1889 г. англичане Мак Артур и братья Форест запатентовали способ выщелачивания золота цианистыми растворами и осаждения его металлическим цинком. Ими же в 1890 г. этот способ был впервые реализован в промышленном масштабе в Южной Африке.

В России цианистый процесс стали использовать несколько позже. Первые цианистые установки были построены на Урале в 1897—1898 гг. Новый процесс быстро совершенствовался и вскоре получил широкое распространение во многих золотодобывающих странах. Открытие больших запасов коренных руд в Южной Африке и создание новой прогрессивной технологии их переработки ознаменовали начало современного этапа развития золотодобывающей промышленности.

В XX в. мировая добыча золота развивалась неравномерно. Темпы ее роста всецело зависели от государственной и международной финансовой политики ведущих капиталистических стран и, в частности, от устанавливаемых монопольных цен на золото. Максимального уровня добыча золота достигла в 1966—1970 гг., когда ежегодно добывали примерно 1300 т этого металла (без СССР и стран социалистического лагеря).

Производство серебра, начиная с конца прошлого столетия, росло, в основном, за счет извлечения этого металла из свинцово-цинковых, медных и других руд, при переработке которых серебро извлекается попутно.

В настоящее время в капиталистических и развивающихся странах ежегодно добывают около 1100—1200 т золота и около 10000 т серебра.

На территории СССР золото добывали еще в отдаленные времена. Однако достоверных сведений об этом мало. Официальной датой зарождения золотодобывающей промышленности в России считается 1745 г., когда крестьянин Ерофей Марков недалеко от Екатеринбурга (ныне Свердловск) нашел кусок золотосодержащего кварца. Спустя два года на месте находки был создан первый в России золотодобывающий рудник. Однако добыча золота в России еще долго оставалась весьма ограниченной.

В 1814 г. сын уральского мастерового Л. И. Брусницын (1784—1857 гг.) положил начало разработке золотосодержащих россыпей. Созданные им приемы поиска и разработки россыпных месторождений способствовали открытию и вовлечению в эксплуатацию многочисленных россыпей Урала, Алтая, Сибири, Забайкалья. Благодаря этому, Россия к 1820 г. становится главной золотодобывающей державой. Однако уже с 1850 г. ведущая роль в добыче золота переходит к США, Австралии, а позднее к Южной Африке.

В дореволюционной России добыча золота носила кустарный характер. Разрабатывали в основном россыпи, работы вели почти исключительно вручную. Методы обработки коренных руд отличались несовершенством. Крупных фабрик и заводов с законченным циклом обработки было очень мало. Велико было влияние иностранного капитала.

Производство серебра в царской России было весьма незначительным и недостаточным для удовлетворения даже внутренних нужд.

В годы гражданской войны и интервенции (1918—1922 г.г.) добыча золота в нашей стране почти полностью прекратилась. Однако в годы первых пятилеток в связи с индустриализацией страны и возросшей потребностью в золоте золотая промышленность была не только восстановлена, но и переоборудована на новом техническом уровне. Были освоены новые районы — Алдан, Колыма, Забайкалье; выявлены

и введены в эксплуатацию запасы коренного золота в Сибири, Казахстане, на Алтае и Урале. Предприятия на россыпных месторождениях были перевооружены паровыми и электрическими драгами, гидромониторами. Добыча золота была в основном механизирована. На коренных месторождениях были построены современные рудники и фабрики с законченным циклом обработки.

Русские инженеры и ученые внесли большой вклад в развитие отечественной металлургии золота и серебра.

Появление в России исследований по химии и металлургии благородных металлов относится к началу XVIII в., когда зародились первые зачатки пробирного искусства. М. В. Ломоносов (1711—1765 гг.) один из первых предложил извлекать золото хлором. Академик У. Х. Сальхов в 1752 г. представил труд о разделении золота и серебра действием «крепкой водки» (азотной кислоты). Как было отмечено, коренной переворот в металлургии золота вызвало применение в конце XIX в. цианистого процесса, теоретические основы которого были заложены П. Р. Багратионом (1843 г.) показавшим, что металлическое золото и серебро хорошо растворяются в водных растворах щелочных цианидов. Он установил, что воздух ускоряет растворение золота и серебра и показал возможность осаждения золота и серебра из цианистых растворов менее благородными металлами. Почти одновременно преподаватель химии Петербургского Горного института П. И. Евренов выявил состав золотосинеродистой соли калия. Таким образом, исходные положения цианистого процесса извлечения золота впервые с достаточной для того времени ясностью были определены русскими учеными почти за 50 лет до реализации этого процесса за рубежом.

С момента открытия россыпного золота на Урале и в Сибири русские горные инженеры стали применять новую, весьма совершенную аппаратуру собственной конструкции (Л. И. Брусицын, П. П. Аносов). Знаменитому металлургу П. П. Аносову (1799—1851 гг.) принадлежит весьма оригинальная тогда идея извлечения золота из песков и руд коллектированием его в выплавляемом из руды (песка) чугуна.

После экономического захвата русской золото-платиновой промышленности иностранным капиталом творческая инициатива русских ученых и инженеров была заглушена. Только Советская власть представила им возможность плодотворно и творчески изучать и совершенствовать процессы извлечения благородных металлов и, в первую очередь, золота. Особо следует отметить работы профессора В. Я. Мостовича (1880—1935 гг.) и его учеников по изучению золотых руд СССР, а также применимости к ним цианистого процесса и комбинированных схем, включающих операции обогащения и гидрометаллургии.

Большой вклад в металлургию благородных металлов внес чл.-корр. АН СССР И. Н. Плаксин (1900—1967 гг.), проводивший с учениками комплекс фундаментальных исследований теории обогащения, амальгамации и цианирования золотосодержащих руд и концентратов. Следует отметить также работы проф. В. Г. Агеенкова (1893—1959 гг.) и проф. С. М. Анисимова (1901—1970 гг.) в области технологии переработки золотосодержащих руд и концентратов, проф. О. Е. Звягинцева (1894—1964 гг.) по геохимии золота, проф. И. Н. Масленицкого (1900—1972 гг.) по изучению форм нахождения золота в сульфидных рудах.

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА

§ 1. Общая характеристика металлов и их физические свойства

Золото и серебро — металлы соответственно желтого и белого цвета. Они имеют гранецентрированную кубическую решетку, отличаются исключительной ковкостью и тягучестью. Так, прокаткой золотой пластинки можно получить фольгу толщиной 0,0001 мм. Такое тонкопрокатанное золото просвечивает и в проходящем свете кажется зеленым. Из золота и серебра можно вытянуть проволоку диаметром в 0,001 мм. Тепло- и электропроводность обоих металлов весьма высоки: серебро в этом отношении превосходит все другие металлы, золото уступает лишь меди и серебру. Близость размеров кристаллических решеток обоих металлов позволяет получать их сплавы в виде непрерывного ряда твердых растворов. Давление P паров золота значительно ниже, чем серебра (рис. 1). Летучесть серебра при высоких температурах довольно существенна и выше в окислительной атмосфере, чем в восстановительной.

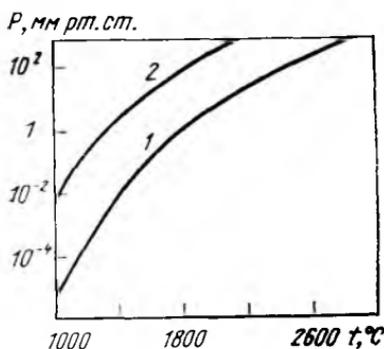


Рис. 1. Давление паров золота (1) и серебра (2)

Важнейшие физические свойства золота и серебра приведены в табл. 1.

Будучи d -элементами I группы периодической системы, серебро и золото, также как их электронный аналог — медь, имеют в s -состоянии внешнего слоя по одному, а в предпоследнем слое по 18 электронов ($s^2p^6d^{10}$). При определенных условиях этот предпоследний 18-электронный слой способен к частичной потере электронов, поэтому медь, серебро и золото могут иметь в своих соединениях степень окисления не только +1, соответствующую потере s -электрона внешнего слоя, но также +2 и +3. При этом для меди наиболее характерны степени окисления +1 и +2, для серебра +1 и для золота +1 и +3.

Таблица 1. Важнейшие физические свойства золота и серебра

Свойство	Au	Ag
Атомный номер	79	47
Атомная масса	196,967	107,868
Плотность (при 20 °С), г/см ³	19,32	10,49
Тип кристаллической решетки	Гранецентрированная кубическая	
Постоянная кристаллической решетки, нм	0,40786	0,40862
Атомный радиус, нм	0,144	0,144
Температура плавления, °С	1064,4	960,5
Температура кипения, °С	2880	2200
Теплоемкость (при 25 °С), Дж/(моль·К)	25,2	25,4
Теплота плавления, кДж/моль	12,5	11,3
Теплота испарения, кДж/моль	368	285
Теплопроводность (при 25 °С), Вт/(м·К)	315	433
Удельное электросопротивление (при 25 °С), мкОм·см	2,42	1,61
Твердость по Моосу (алмаз=10)	2,5	2,7

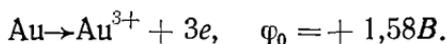
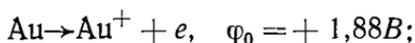
Отличительной особенностью этих элементов является склонность к комплексообразованию и легкость восстановления большинства их соединений до металлов.

§ 2. Химические свойства золота

Золото — благородный металл. Низкая химическая активность является важным и характерным свойством этого металла. На воздухе, даже в присутствии влаги золото практически не изменяется. Золотые изделия, изготовленные в глубокой древности, в неизменном виде сохранились до наших дней. Даже при высоких температурах золото не взаимодействует с водородом, кислородом, азотом, серой и углеродом.

Золото соединяется с галогенами, причем с бромом процесс идет уже при комнатной температуре, а с фтором, хлором и иодом — при нагревании.

Электродный потенциал золота в водных растворах весьма высок:



Поэтому золото не растворяется ни в щелочах, ни в таких кислотах, как серная, азотная, соляная, плавиковая, а также органических.

Вместе с тем, в присутствии сильных окислителей золото способно растворяться в некоторых минеральных кислотах. Так оно растворяется в концентрированной серной кислоте в присутствии иодной кислоты H_5IO_6 , азотной кислоты, диоксида марганца, а также в горячей безводной селеновой кислоте H_2SeO_4 , являющейся весьма сильным окислителем.

Золото легко растворяется в царской водке, насыщенной хлором соляной кислоте, в водных растворах цианидов щелочных и щелочноземельных металлов в присутствии кислорода.

Как впервые показали И. Н. Плаксин и М. А. Кожухова, хорошим растворителем золота является водный раствор тиомочевины, содержащий в качестве окислителя хлорид или сульфат железа (III).

Из других растворителей золота можно отметить хлорную и бромную воду, раствор иода в иодистом калии или иодистоводородной кислоте. Во всех случаях растворение золота связано с образованием комплексных соединений.

В своих химических соединениях золото может иметь степень окисления $+1$ и $+3$. Все соединения золота относительно непрочны и легко восстанавливаются до металла, даже простым прокаливанием.

Соединения золота (I)

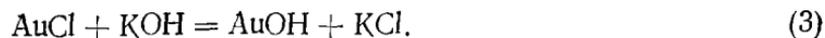
Оксид золота (I) — порошок серо-фиолетового цвета, при температуре выше 200°C разлагающийся на элементы:



В воде Au_2O практически нерастворим, во влажном состоянии диспропорционирует на золото и Au_2O_3 :



Оксид золота может быть получен только косвенным путем, например, действием на холоду водным раствором едкой щелочи на AuCl :



При осторожном нагревании (не выше 200°C) полученный гидроксид переходит в Au_2O .

Гидроксид Au (I) заметно растворим в крепких щелочах с образованием ауритов, например $\text{Na}[\text{Au}(\text{OH})_2]$. В твердом состоянии ауриты не выделены.

Галиды золота (I) — довольно неустойчивые соединения. Они могут быть получены термическим разложением соответствующих галидов Au (III).

Хлорид Au (I), образующийся при осторожном нагревании (до 180—190°C) хлорида Au (III),

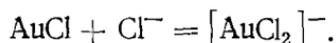


разлагается на элементы уже при температуре выше 200°C и представляет собой порошок бледно-желтого цвета, медленно диспропорционирующий на металлическое золото и хлорид Au (III), даже при комнатной температуре:

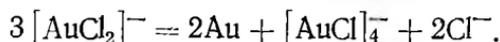


В присутствии влаги этот процесс резко ускоряется, причем образующийся хлорид Au (III) переходит в раствор, давая $\text{H}_2[\text{O}Au\text{Cl}_3]$ (см. реакцию (14)).

В концентрированных растворах хлоридов щелочных металлов AuCl растворяется с образованием комплексных анионов AuCl_2^- :

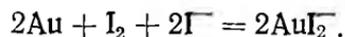


Однако эти анионы также довольно быстро диспропорционируют с выделением металла и образованием комплексных анионов Au (III):



Бромид золота (I) по своим свойствам сходен с AuCl. Он может быть получен нагреванием AuBr₃ выше 200°C, однако уже при температуре выше 250°C разлагается на элементы. Под действием влаги AuBr подобно AuCl, диспропорционирует на металл и AuBr₃. В растворах бромидов щелочных металлов AuBr растворяется с образованием комплексных анионов $[\text{AuBr}_2]^-$.

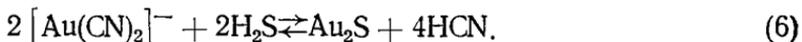
Иодид золота (I) образуется при разложении AuI₃ при комнатной температуре. При нагревании AuI разлагается даже легче, чем AuCl и AuBr. Наоборот, водой он разлагается медленнее, чем другие галогениды. В присутствии иодид-ионов AuI растворяется с образованием комплексных ионов $[\text{AuI}_2]^-$. При действии раствора иода в водном растворе HI или KI на мелкодисперсное золота последнее растворяется, образуя комплексные анионы AuI_2^- :



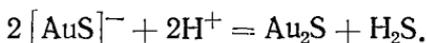
Иодидные растворы Au (I) применяют при переработке золотосодержащих отходов. Характерно, что в хлор- и бром-

содержащих растворах золото растворяется в виде соединений Au(III) (см. ниже).

Сульфид золота (I) Au_2S может быть получен действием сероводорода на подкисленный раствор $K[Au(CN)_2]$:



Эта реакция обратима, и для ее протекания слева направо необходимо сильное насыщение раствора сероводородом. Сульфид золота нерастворим в воде и разбавленных кислотах, но растворяется в водных растворах сульфидов щелочных металлов, образуя комплексы $[AuS]^-$ и $[AuS_2]^{3-}$. В кислой среде эти комплексы разрушаются с выпадением в осадок сульфида золота:



При нагревании до $240^\circ C$ Au_2S разлагается на элементы.

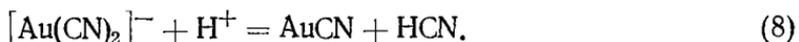
С рядом ионов и молекул золото (I) образует комплексные соединения. В качестве лигандов, кроме уже упомянутых ионов Cl^- , I^- , S^{2-} могут выступать также ионы CN^- , $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} и др. Комплексообразование способствует повышению устойчивости производных золота (I) в водных растворах.

Наибольший интерес представляет весьма прочный цианидный комплекс $Au(CN)_2^-$. Комплексные цианистые соли натрия, калия и кальция являются хорошо растворимыми соединениями и могут быть получены растворением металлического золота в водном растворе соответствующего цианида при доступе кислорода воздуха:



Эта реакция лежит в основе процесса цианирования — наиболее распространенного метода извлечения золота из коренных руд.

В кислой среде при нагревании анион $Au(CN)_2^-$ разрушается с образованием нерастворимого в воде цианида золота $AuCN$:

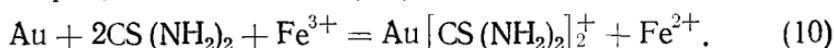


Цианид золота — довольно прочное соединение. Оно не разлагается ни водой, ни разбавленными кислотами, но легко растворяется в присутствии цианидов щелочных металлов, давая соответствующие комплексные соли:



Из других комплексных соединений золота (I) можно отметить тиосульфатные и сульфитные комплексы, например, водорастворимые $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_3[\text{Au}(\text{SO}_3)_2] \times \text{H}_2\text{O}$.

Для гидрометаллургии золота значительный интерес представляет тиомочевинный комплекс золота $\text{Au}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_2^+$. Он может быть получен растворением металлического золота в кислом водном растворе тиомочевины в присутствии ионов Fe(III):



Тиомочевинный комплекс, в отличие от рассмотренных выше, является катионным. На этом основано применение тиомочевины для десорбции золота с анионообменных смол.

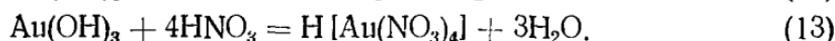
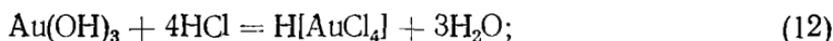
Соединения золота (III)

Оксид золота (III) Au_2O_3 , темно-коричневый, нерастворимый в воде порошок, может быть получен косвенным путем из гидроксида $\text{Au}(\text{OH})_3$, который, в свою очередь, получают действием сильных щелочей на крепкий раствор HAuCl_4 . При сушке $\text{Au}(\text{OH})_3$ над пентаксидом фосфора образуется порошок состава $\text{AuO}(\text{OH})$, который при осторожном нагреве до 140°C теряет воду и переходит в Au_2O_3 . Однако уже при температуре около 160°C оксид золота (III) разлагается на элементы. Гидроксид золота (III) проявляет амфотерные свойства. Однако кислотный характер этого соединения преобладает, поэтому иногда его называют золотой кислотой. Соответствующие ей соли—аураты могут быть получены растворением $\text{Au}(\text{OH})_3$ в сильных щелочах:



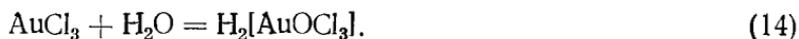
Аураты щелочных металлов — соединения, хорошо растворимые в воде.

Соли, соответствующие основной функции $\text{Au}(\text{OH})_3$, могут быть получены растворением этого соединения в сильных кислотах, которое идет за счет образования анионных комплексов:



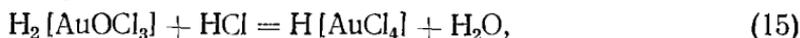
Из галогенидов золота (III) интересен хлорид AuCl_3 , который получают пропусканьем газообразного хлора над порошком золота при $\sim 240^\circ\text{C}$. Образующийся хлорид возгоняется и при охлаждении осаждается в виде красных

кристаллов. В воде AuCl_3 растворим, водный раствор этого соединения имеет коричнево-красную окраску, что объясняется образованием комплексной кислоты:



Вообще, склонность к образованию комплексных анионов — характерная черта Au(III) .

При добавлении к водному раствору хлорида Au(III) соляной кислоты образуется золотохлористоводородная кислота $\text{H}[\text{AuCl}_4]$:

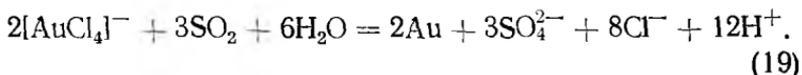
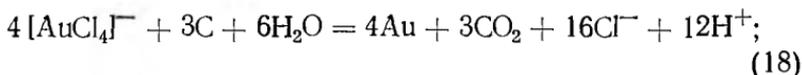
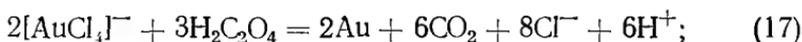


в результате чего раствор становится лимонно-желтым. Золотохлористоводородная кислота образуется также при растворении металлического золота в насыщенном хлором растворе соляной кислоты:



При упаривании раствора золотохлористоводородная кислота кристаллизуется в виде кристаллогидрата $\text{H}[\text{AuCl}_4] \times 4\text{H}_2\text{O}$. Как сама кислота, так и многие ее соли хорошо растворимы в воде, что обуславливает их применение при аффинаже золота.

Стандартный потенциал золота (III) в хлоридных растворах достаточно высок: $\text{Au} + 4\text{Cl}^- = [\text{AuCl}_4]^- + 3\text{e}^-$; $\varphi^\circ = +1,00$ В. Поэтому из хлоридных растворов золото легко восстанавливается многими восстановителями: щавелевой кислотой, муравьиной кислотой, хлоридом олова (II), углеродом, оксидом углерода (II), диоксидом серы и т. д., например:

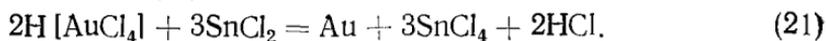


Характерно, что даже перекись водорода, для которой более свойственна окислительная функция, по отношению к хлоридным растворам золота выступают в качестве восстановителя:



В практике аффинажа осаждение золота из хлоридных растворов обычно производят с помощью сульфата Fe(II) .

При восстановлении из разбавленных растворов золото часто не выпадает в осадок, а образует устойчивые ярко окрашенные коллоидные растворы. Интенсивно окрашенный раствор коллоидного золота, так называемый кассиев пурпур, может быть получен восстановлением золота хлоридом олова (II):



Эту реакцию иногда используют для обнаружения в растворе следов золота.

В зависимости от размера и формы образующихся частиц коллоидные растворы золота имеют красный, голубой или фиолетовый цвета.

В качестве восстановителей для получения коллоидных растворов могут быть использованы гидразин, формальдегид, оксид углерода и т. д.

Из других галогенидов Au(III) представляет интерес AuI_3 . Это соединение, представляющее собой нерастворимый в воде порошок темно-зеленого цвета, можно получить, например, добавлением нейтрализованного раствора золотохлористоводородной кислоты к раствору иодида калия:



С ионами CN^- золото (III) образует комплексные анионы. Так, при действии KCN раствор AuCl_3 обесцвечивается вследствие образования анионов $[\text{Au}(\text{CN})_4]^{3-}$.

Соли золота (III) кислородных кислот (серной, азотной) устойчивы лишь в концентрированных растворах соответствующих кислот. При разбавлении водой они гидролизуют с образованием $\text{Au}(\text{OH})_3$. В этих растворах золото, по-видимому, находится в виде комплексных анионов. Косвенно это подтверждается тем, что при упаривании раствора $\text{Au}(\text{OH})_3$ в концентрированной азотной кислоте выделяется кристаллогидрат комплексной кислоты $\text{H}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Аналогично из раствора $\text{Au}(\text{OH})_3$ в концентрированной серной кислоте упариванием с добавкой гидросульфата калия может быть выделена комплексная соль $\text{K}[\text{Au}(\text{SO}_4)_2]$.

Сульфид золота (III) Au_2S_3 представляет собой черный порошок, разлагающийся на элементы при нагревании выше 200°C . Его можно получить лишь сухим путем (например, действием сероводорода на раствор AuCl_3 в безводном эфире), так как действие сероводорода на соединения Au(III) в водной среде сопровождается частичным восста-

новлением золота (III). Сульфид золота (III) не растворяется в HCl и H₂SO₄, но растворяется в царской водке, водном растворе цианида калия. При взаимодействии Au₂S₃ с раствором Na₂S образуется растворимый тиоаурат:



Это соединение имеет тенденцию к распаду по реакции:



Под действием воды NaAuS₂ гидролизуеться:



§ 3. Химические свойства серебра

По своей химической активности серебро занимает промежуточное положение между золотом и медью. С кислородом серебро непосредственно не соединяется, но в расплавленном состоянии растворяет около 20 объемов кислорода на один объем металла (рис. 2). В твердом серебре растворимость кислорода мала, поэтому при затвердевании расплавленного серебра происходит выделение растворенного в нем кислорода, сопровождающееся иногда разбрызгиванием металла.

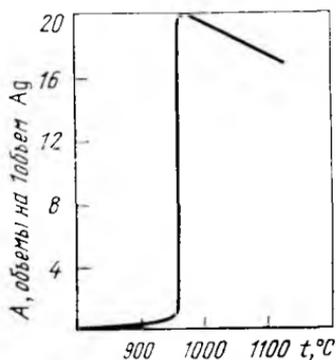
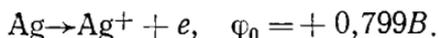


Рис. 2. Растворимость А кислорода в серебре

выделяющейся при термической диссоциации некоторых сульфидов (пирита, пирротина, халькопирита), и при нагреве металла в контакте с этими сульфидами. При воздействии сероводорода поверхность серебра покрывается черной пленкой Ag₂S. Процесс медленно идет уже в обычных условиях и является причиной постепенного потемнения серебряных изделий. Серебро взаимодействует также со свободными хлором, бромом и иодом с образованием соответствующих галогенидов. Эти процессы медленно протекают,

даже при обычных температурах и ускоряются в присутствии влаги, при нагревании и под действием света.

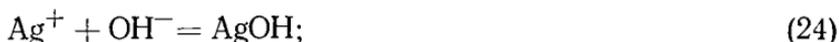
Электродный потенциал серебра в водных растворах высок



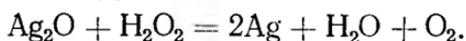
Поэтому, как и золото, серебро не вытесняет водород из водных растворов кислот, устойчиво по отношению к щелочам. Однако в отличие от золота оно растворяется в кислотах, являющихся достаточно сильными окислителями, например, в азотной и концентрированной серной. Подобно золоту, серебро легко взаимодействует с царской водкой и насыщенной хлором соляной кислотой, но при этом оно остается в нерастворимом остатке вследствие образования малорастворимого хлорида AgCl . Такие различия в поведении золота и серебра часто используют для разделения этих металлов. Тонкодисперсное серебро в контакте с кислородом воздуха растворяется в разбавленной серной кислоте. Подобно золоту, серебро растворяется также в насыщенных воздухом водных растворах цианидов щелочных и щелочноземельных металлов, в водном растворе тиомочевины в присутствии солей железа (III).

В подавляющем большинстве своих соединений серебро имеет степень окисления (+1). Соединения с более высокой степенью окисления серебра (+2 и +3) сравнительно малочисленны и практического значения не имеют.

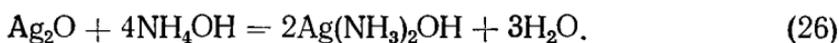
Оксид серебра Ag_2O черно-коричневого цвета может быть получен введением щелочи в раствор, содержащий ионы Ag^+ . Вначале, по-видимому, образуется гидроксид, тотчас переходящий в оксид:



Хотя оксид серебра — малорастворимое в воде соединение, его водная суспензия имеет четко выраженную основную реакцию, поэтому соли серебра в водных растворах не гидролизуются и дают нейтральную реакцию. При нагревании до 185—190 °С Ag_2O разлагается на элементы. Перекись водорода легко восстанавливается Ag_2O уже при комнатной температуре:



В водном растворе аммиака Ag_2O растворяется с образованием комплексного соединения:

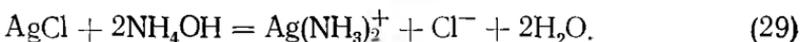
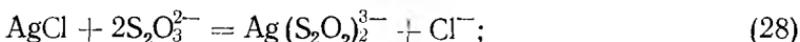


При стоянии из раствора осаждается чрезвычайно взрывчатый даже во влажном состоянии осадок нитрида серебра Ag_3N (гремучее серебро).

Галогениды серебра — малорастворимые соединения. Исключение составляет лишь легкорастворимый фторид AgF . Хлорид AgCl , бромид AgBr и иодид AgI выпадают в осадок при введении в раствор, содержащий ионы Ag^+ (например, раствор AgNO_3), ионов Cl^- , Br^- и I^- . Их произведения растворимости составляют соответственно $1,8 \cdot 10^{-10}$ (AgCl), $5,3 \cdot 10^{-13}$ (AgBr) и $8,3 \cdot 10^{-17}$ (AgI).

В гидрометаллургии и аффинаже благородных металлов широко используют прием осаждения серебра в виде хлорида, осуществляемый введением в серебросодержащие растворы NaCl или HCl . Хлорид серебра плавится при 455°C . Температура кипения AgCl 1550°C , но заметное улетучивание наблюдается уже при температуре выше 1000°C .

Ионы серебра образуют прочные комплексы с целым рядом ионов и молекул (CN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} , Cl^- , NH_3 , $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ и т. д.). Благодаря этому практически нерастворимый в воде AgCl легко растворяется в водных растворах цианистого калия, тиосульфата и сульфита натрия, аммиака, например:



Вследствие образования комплексов с ионами Cl^- хлорид серебра заметно растворим также в концентрированных соляной кислоте и растворах других хлоридов:



Например, в концентрированном растворе NaCl растворимость хлорида серебра составляет $6,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л ($0,72$ г/л Ag) против $1,3 \cdot 10^{-5}$ в воде. Концентрированные растворы NaCl использовали ранее для выщелачивания серебра из огарков хлорирующего обжига.

Таким образом при введении хлор-ионов в серебросодержащие растворы концентрация серебра вначале падает (образование AgCl), а затем начинает возрастать (в результате комплексобразования). Поэтому для достижения полноты осаждения серебра следует избегать большого избытка ионов хлора.

Электроотрицательными металлами (цинком, железом) хлорид серебра, взятый в виде суспензии в разбавленной серной кислоте, легко восстанавливается до металла. Этот простой прием получения металлического серебра из его хлорида широко применяют в аффинажном производстве.

Бромид серебра AgBr похож по своим свойствам на AgCl . Он растворим в аммиачных, тиосульфатных, сульфитных и цианистых растворах, легко восстанавливается до металла.

Иодид AgI — наименее растворимый из галогенидов серебра, поэтому в отличие от AgCl и AgBr он не растворим в аммиачных растворах, но растворим в присутствии ионов CN^- и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, с которыми серебро образует более прочные, нежели с аммиаком, комплексы. Заметной растворимостью AgI обладает также в концентрированных растворах иодидов щелочных металлов, что объясняется образованием комплексных ионов AgI^- .

Весьма характерной и важной особенностью труднорастворимых галогенидов серебра является их светочувствительность, заключающаяся в том, что под действием света они разлагаются на металлическое серебро и свободный галоген: $2\text{AgI} = 2\text{Ag} + \text{I}_2$.

Это свойство галоидных солей серебра лежит в основе их применения для производства фотоматериалов — светочувствительных пленок, пластинок и бумаги. Светочувствительность галидов серебра возрастает в ряду $\text{AgI} < \text{AgCl} < \text{AgBr}$, поэтому чаще всего для производства фотоматериалов используют бромид серебра.

К галогенидам серебра очень близок по своим свойствам цианид AgCN . Он выпадает в виде белого осадка при добавлении к раствору, содержащему ионы Ag^+ , раствора цианида щелочного металла (без избытка). Подобно галогенидам серебра, AgCN практически нерастворим в воде (произведение растворимости $2,3 \cdot 10^{-16}$) и разбавленных кислотах, но растворим в аммиачных, тиосульфатных и цианистых растворах, вследствие образования соответствующих комплексных соединений. В отличие от галогенидов цианид серебра под действием света не разлагается.

Из других соединений серебра большое практическое значение имеют нитрат и сульфат серебра.

Нитрат серебра AgNO_3 получают действием азотной кислоты на металлическое серебро:



Нитрат серебра представляет собой бесцветные негигроскопические кристаллы, плавящиеся при $208,5^{\circ}\text{C}$; при температуре выше 350°C термически разлагается. AgNO_3 очень легко растворяется в воде. При 20°C его растворимость составляет 222 г на 100 г воды, при 100°C она возрастает до 952 г на 100 г.

В присутствии органических веществ нитрат серебра чернеет вследствие частичного восстановления до металла.

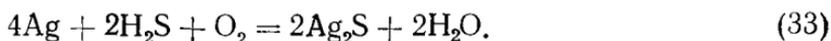
Нитрат серебра — технически наиболее важное соединение этого металла. Эта соль служит исходным продуктом для приготовления остальных соединений серебра. Водный раствор AgNO_3 используют в качестве электролита при электролитическом рафинировании серебра.

Сульфат серебра Ag_2SO_4 может быть получен растворением металлического серебра в горячей концентрированной серной кислоте:



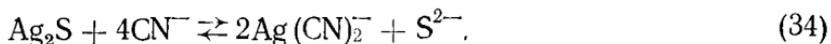
Сульфат серебра образует бесцветные кристаллы, плавящиеся при 660°C . При температуре выше 1000°C термически разлагается. Растворимость Ag_2SO_4 в воде невелика, при 25°C она составляет 0,80 г на 100 г воды. В концентрированной серной кислоте растворимость значительно выше вследствие образования более растворимого бисульфата AgHSO_4 .

Сульфид серебра Ag_2S — наиболее трудно растворимая соль этого металла (произведение растворимости $6,3 \times 10^{-50}$). Он выпадает в виде черного осадка при пропускании сероводорода через растворы солей серебра. Образование Ag_2S происходит также при действии H_2S на металлическое серебро в присутствии влаги и кислорода воздуха:



Как было отмечено, этот процесс является причиной потемнения серебряных изделий при длительном хранении. Сульфид серебра можно получить также непосредственно из элементов, нагревая металлическое серебро с элементарной серой.

В цианистых растворах Ag_2S растворяется в результате образования комплексного соединения:



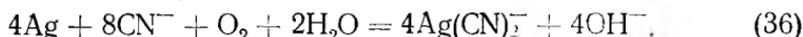
Эта реакция обратима, протеканию ее слева направо способствует повышение концентрации ионов CN^- и удале-

ние ионов S^{2-} окислением их кислородом продуваемого воздуха.

С разбавленными минеральными кислотами Ag_2S не взаимодействует. Концентрированная серная и азотная кислота окисляют сульфид серебра до сульфата. При нагревании в атмосфере воздуха Ag_2S разлагается с образованием металлического серебра и диоксида серы:



Из ранее упоминавшихся комплексных соединений серебра наибольший интерес для гидрометаллургии этого металла представляют хорошо растворимые комплексные цианистые соединения калия, натрия и кальция. Подобно аналогичным соединениям золота, комплексные цианиды серебра образуются при растворении металлического серебра в растворе соответствующего цианида при доступе кислорода воздуха:



Эта реакция, как и аналогичная реакция с золотом, лежит в основе процесса цианирования.

Как и золото, серебро растворяется в водных растворах тиомочевны в присутствии солей $Fe(III)$, образуя комплексные катионы $Ag[CS(NH_2)_2]_2^+$

§ 4. Применение золота и серебра

Золото сыграло важную роль в развитии капитализма и формировании его хозяйственного механизма. Положение золота, исторически являющегося денежным металлом, изменялось с развитием капиталистических отношений. Каждой стадии капиталистического производства более или менее полно соответствовала определенная денежная система при общей тенденции уменьшения объема денежных функций золота. В настоящее время золото юридически устранено из денежного обращения и формально утратило всякую связь с денежной системой. Тем не менее, как бывший денежный металл золото продолжает сохранять ряд важных свойств, выделяющих его из остальной товарной массы.

Прежде всего, золото остается материалом, хранящимся в государственных резервах и частном накоплении, что связано с его высокой мобильностью и ликвидностью, т.е. способностью служить абсолютным покупательным и платежным средством. Для капиталистических государств золото является страховым и резервным фондом, позволяющим в случае крайней необходимости получить платежные средства в любой национальной валюте. И, хотя эти же средства могут быть получены при реализации и других валютных товаров, например, нефти, леса, зерна и т.д., золото по сравнению с ними обладает рядом преимуществ: высокой удельной ценностью, компактностью, транспортабельностью.

В экономической жизни современного капитализма, в условиях хозяйственных неурядиц и социально-политических потрясений золото

является средством сохранения стоимости и извлечения прибыли. Недоверие к бумажно-денежным средствам, стремление охранить стоимость имеющихся денежных капиталов и сбережений от инфляционного обесценивания побуждают частнокапиталистический сектор переводить кредитно-бумажные формы стоимости в реально осязаемую форму драгоценного металла. Большая подвижность цен золота на мировом рынке служит питательной средой для инвестиционных и спекулятивных капиталовложений в золото с целью его последующей перепродажи и получения соответствующего дохода.

К концу 60-х годов XX в. золотой запас капиталистических государств в основном стабилизировался, и главными сферами потребления золота стали тезаврация (накопление золота частными лицами) и промышленность.

Золото обладает уникальным комплексом физических и химических свойств, которого не имеет ни один другой металл. Оно отличается высокой стойкостью к воздействию агрессивных сред, по электро- и теплопроводности уступает лишь серебру и меди. Золото очень технологично, из него легко изготовить сверхтонкую фольгу и микронную проволоку, оно хорошо паяется и сваривается под давлением, золотые покрытия легко наносятся на металлы и керамику. Золото почти полностью отражает инфракрасные лучи, в сплавах обладает каталитической активностью. Такая совокупность полезных свойств золота является причиной его широкого использования в важнейших отраслях современной техники: электронике, технике связи, космической и авиационной технике, ядерной энергетике и т. д.

Золото и его сплавы широко применяют для изготовления контактов в слаботочной технике (современные системы связи и управления, ЭВМ). Хорошая электропроводность и неокисляемость золота обеспечивает надежную работу таких контактов в течение длительного срока службы.

В виде тонких покрытий на стекле, керамике, кварце золото широко используют в электронных устройствах, полупроводниковых элементах, микросхемах для передачи электрического тока. Такие пленки отличаются высокой электропроводностью и коррозионной стойкостью.

Ценными свойствами обладают припой на основе золота. Они могут смачивать самые различные материалы, имеют высокую коррозионную стойкость, технологичность, обеспечивают большую прочность и жаропрочность паяных соединений. Низкое давление пара этих припоев позволяет использовать их для пайки вакуумноплотных швов. Основным потребителем золотых припоев является электронная промышленность, где их применяют для пайки деталей и узлов волноводов, электронных трубок и ламп, радарного оборудования, вакуумных приборов, при монтаже полупроводниковых интегральных схем. Припой на основе золота используют также для пайки наиболее ответственных узлов ядерных энергетических установок, самолетных и ракетных двигателей, космической аппаратуры и т. д.

Золото и его сплавы употребляют для изготовления прецизионных потенциометров, термопар, термометров сопротивления.

Благодаря высокой отражательной способности по отношению к инфракрасным лучам, покрытия золотом используют для защиты космических аппаратов от солнечной радиации. Так, некоторые детали космических кораблей «Аполлон» и снаряжения космонавтов были покрыты тонким слоем золота.

В химической промышленности плакированные золотом стальные трубы служат для транспортирования особо агрессивных жидкостей. Некоторые сплавы золота применяют в качестве катализаторов.

Значительные количества золота потребляет стоматология: коронки и зубные протезы изготавливают из сплавов золота с серебром, медью, никелем, платиной, цинком. Такие сплавы сочетают коррозионную стойкость с высокими механическими свойствами.

Соединения золота входят в состав некоторых медицинских препаратов, используемых для лечения ряда заболеваний (туберкулеза, ревматических артритов и т. д.). Радиактивное золото используют при лечении злокачественных опухолей.

Традиционным и самым крупным потребителем золота является ювелирная промышленность. Ювелирные изделия изготавливают не из чистого золота, а из его сплавов с другими металлами, значительно превосходящими золото по механической прочности и стойкости. В настоящее время для этого служат сплавы Au—Ag—Cu, которые могут содержать добавки цинка, никеля, кобальта, палладия. Стойкость к коррозии таких сплавов определяется, в основном, содержанием в них золота, а цветные оттенки и механические свойства — соотношением серебра и меди.

Важнейшей характеристикой ювелирных изделий является их проба, характеризующая содержание в них золота (для серебряных или платиновых изделий — соответственно серебра или платины). В нашей стране установлена метрическая система проб, в которой содержание золота обозначается числом частей по массе в 1000 частях сплава. Эта же система принята в большинстве стран. В соответствии с ней чистое золото имеет пробу 1000. До 1927 г. в России существовала золотниковая система обозначения проб, по которой содержание золота выражалось числом золотников в одном фунте сплава¹. По этой системе чистому золоту соответствовала проба 96. В ряде стран (США, Великобритания, Швейцария) принята каратная система, по которой чистое золото (проба 1000) соответствует 24 условным единицам — каратам. Пробность сплавов в различных системах приведена ниже.

Метрическая	1000	958	750	583	375
Золотниковая	96	92	72	56	36
Каратная	24	23	18	14	9

В СССР основную массу ювелирных изделий выпускают из сплавов проб 750, 583 и 375. За рубежом широко используют 18- и 14-каратные сплавы, а также применяют 10- и 12-каратные сплавы для лакирования благородных металлов.

Довольно значительное количество золота идет на чеканку монет и медалей, декоративные покрытия и т. п.

Следует отметить, что хотя в общем объеме промышленного потребления, включая ювелирную промышленность и стоматологию, доля золота, расходуемого на чисто промышленные цели (электроника, техника связи, ядерная энергетика, космическая техника и т. п.) составляет всего 10—15 %, значение золота в развитии новейших отраслей техники весьма существенно и неуклонно возрастает несмотря на высокую стоимость² этого металла.

Серебро. Подобно золоту, серебро обладает замечательными техническими свойствами, благодаря которым его широко применяют в промышленности. Серебро отличается самой высокой среди металлов электро- и теплопроводностью, сочетающейся с низкой химической ак-

¹ 1 фунт — 96 золотников.

² В 1984 г. цены на золото на Лондонском рынке колебались от 300 до 360 долларов за тройскую унцию (31,1 г).

тивностью, пластичностью, большой отражательной способностью. Весьма ценными свойствами обладают некоторые соединения серебра.

В отличие от золота, основную массу которого используют в ювелирной и связанной с ней отраслях промышленности, серебро, в основном, расходуют на чисто технические цели.

Важнейшей сферой потребления серебра является производство светочувствительных материалов для кино- и фотопромышленности. Расход серебра на производство кино- и фотоматериалов неуклонно возрастает, однако, несмотря на все усилия ученых, полноценных заменителей серебра для этих целей пока не найдено.

Крупной областью применения серебра является электротехника и электроника, где высокая электропроводность серебра в сочетании с химической стойкостью предопределили широкое использование его для изготовления контактов и проводников.

Значительное количество серебра расходуется на изготовление припоев для пайки различных металлов и сплавов. Серебряные припои дают прочные и пластичные спаи, противостоящие ударам и вибрации. Стойкость к окислению обусловила широкое применение серебряных припоев в авиационной и космической технике, а хорошая электропроводность — в электротехнике.

Высокими разрядными характеристиками обладают серебряно-цинковые и серебряно-кадмиевые аккумуляторы, применяемые в ракетной технике, подводном флоте и т. д. Миниатюрные батареи, содержащие хлорид серебра, используют в электронных наручных часах, кинокамерах, калькуляторах.

Из сплава серебра с кадмием и индием изготавливают регулирующие стержни в ядерной технике.

Серебро применяют также для производства антифрикционных сплавов, нанесения покрытий, в медицине и т. д. Давно известны бактерицидные свойства серебра, благодаря которым этот металл применяют в установках обеззараживания питьевой воды. Каталитические свойства серебра и его соединений необходимы в современной химии при получении ряда веществ.

Традиционной сферой применения серебра является производство украшений, столовой посуды, памятных медалей, предметов коллекционирования и т. д.

Глава III

РУДЫ И МИНЕРАЛЫ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА

§ 1. Типы руд и месторождений.

Добыча золота и серебра

Золото — весьма редкий элемент, его кларк (среднее содержание в земной коре) составляет $5 \cdot 10^{-7} \%$, т. е. 5 мг/т, что в 20 раз меньше кларка серебра и в 200 раз — кларка ртути. На основании косвенных данных полагают, что содержание золота в ядре земного шара значительно выше. Большие абсолютные количества золота содержатся в морской воде, однако, из-за малой концентрации (10^{-3} —

— 10^1 мг/м³) извлечение золота из морской воды пока нерентабельно.

Месторождения золота делят на коренные (рудные) и россыпные.

Большинство промышленно важных коренных месторождений золота принадлежат к гидротермальному типу. Схематично процесс образования таких месторождений можно представить следующим образом. Образующаяся в глубине земной коры или в верхних слоях мантии Земли магма, двигаясь кверху, внедряется в земную кору и, не достигнув поверхности Земли, медленно остывает и кристаллизуется. Магма представляет собой сложный, преимущественно силикатный расплав мантийного или корового вещества, насыщенный растворенными в нем летучими компонентами — водой, углекислотой, сероводородом и т. д. При охлаждении магмы в определенной последовательности кристаллизуются порообразующие силикаты (оливин, пироксен, полевые шпаты, кварц и др.), практически не содержащие в своем составе летучих компонентов. Температура последних стадий кристаллизации кислых магм на глубинах несколько километров близка, по-видимому, к 800°C . По мере кристаллизации магмы содержание летучих компонентов в остаточном расплаве возрастает. В определенный момент оно достигает предела растворимости, и происходит выделение газов. С последними выносятся не только летучие, но и другие металлические и неметаллические компоненты, в том числе золото. По трещинам и порам газы устремляются в окружающие горные породы, образуя гидротермальные растворы. Вода глубинных гидротермальных растворов находится в виде сгущенного пара, который при температуре ниже 372°C (критическая точка воды) под давлением переходит в жидкую воду. В условиях высоких температур и давлений вода способна растворять и переносить многие в обычных условиях нерастворимые соединения, в том числе золота, кремнезем и др. Вопрос о форме состояния золота в гидротермальных растворах пока остается спорным.

Двигаясь по трещинам, гидротермальные растворы поступают в область более низкого давления и постепенно остывают. Под влиянием снижающегося давления и температуры, а главное, в итоге сложного химического взаимодействия с вмещающими породами из гидротермальных растворов, осаждаются золото и другие минералы (кварц, пирит, арсенопирит и т. д.). Они постепенно заполняют трещины, образуя жилы.

Этот процесс может протекать в несколько приемов. При этом золото отлагается на любых ранее сформировавшихся минералах: кварце, различных сульфидах, чаще всего на пирите и арсенопирите. При одновременном осаждении золота может выделяться не только на поверхности кристаллов других минералов, но и внутри последних.

При некоторых условиях золото выделяется в форме мелких кристаллов и даже дисперсных включений. При благоприятных условиях — затянутом процессе кристаллизации из богатых золотом растворов — могут образоваться крупные кристаллы или агрегаты — самородки.

В зависимости от условий образования и состава гидротермальных растворов образуются месторождения золото-кварцевых руд, где золото ассоциировано с кварцем, или золото-кварцево-сульфидных руд, в которых оно ассоциировано как с кварцем, так и с сульфидами. Возможна также преимущественная ассоциация золота с сульфидами. Наконец, встречаются сплошные сульфидные руды золота, часто одновременно являющиеся и рудами цветных металлов.

После формирования коренного месторождения отдельные его участки, расположенные в поверхностной зоне земной коры или выходящие на дневную поверхность, подвергаются выветриванию, т. е. разрушению под действием таких факторов, как суточные и годовые колебания температуры, поверхностные и подземные воды, содержащие кислород и другие растворенные вещества. Разрушающее воздействие оказывают ветер, а также процессы, связанные с деятельностью микроорганизмов и почвообразованием. Выветривание сопровождается не только механическим разрушением рудного тела и вмещающих пород, но химическим преобразованием многих минералов, входящих в их состав (слюд, полевых шпатов, оливина и др.). Обломки пород, зерна кварца, гранатов и других устойчивых минералов, в том числе частицы золота, сносятся атмосферными водами и водными потоками в пониженные участки рельефа. При этом происходит сортировка переносимого материала по крупности и форме зерен, по прочности, но преимущественно по их плотности. Наиболее тяжелые минералы, в том числе золото, переносятся значительно медленнее и поэтому, в основном, концентрируются вблизи материнского коренного месторождения, постепенно передвигаясь вниз по склонам гор или дну речной долины. Так образуются россыпные месторождения (россыпи).

Особый тип месторождений золота составляют так называемые золотоносные конгломераты. К этому типу относится крупнейшее в мире месторождение золота (и урана) Витватерсранд (ЮАР). Конгломераты сложены из кварцевых галек, прочно сцементированных мелкозернистым кварцем с примесью других минералов; золото находится в цементе. Среди специалистов нет единого мнения о происхождении этого месторождения. Часть геологов полагает, что золото вместе с ураном было привнесено гидротермальными растворами в толщу конгломератов, образовавшихся на более ранней геологической стадии. Другие геологи склоняются к тому, что золотосодержащие конгломераты представляют собой древнюю россыпь, подвергшуюся процессу метаморфизма (преобразованию). В технологическом отношении золотосодержащие конгломераты принадлежат к типу коренных руд.

Извлечение золота из россыпных руд значительно проще и дешевле, чем из коренных. Россыпи, как правило, залегают на небольших глубинах. Это позволяет разрабатывать их наиболее дешевым открытым способом. Золотинки в россыпных рудах находятся в свободном состоянии, что делает ненужными энергоемкие и дорогие операции дробления и измельчения и позволяет извлекать металл простым и высокопроизводительным способом промывки песков в воде. В итоге добыча и обработка песков россыпных месторождений обходится в десятки раз дешевле, чем коренных руд. Поэтому россыпные месторождения разрабатывают, даже при очень низком содержании в них золота, вплоть до 0,1 г/т.

Для коренных руд при существующем уровне технологии минимальное промышленное содержание золота, обеспечивающее рентабельную разработку месторождения, обычно лежит в пределах от 1 до 4 г/т в зависимости от запасов и типа руд, географического положения, горнотехнических условий разработки и других факторов.

Простотой извлечения золота из россыпей объясняется то, что в течение многих веков и даже тысячелетий россыпные месторождения были главным сырьевым источником золота. В древние времена россыпное золото в значительных масштабах добывали в Африке, Южной Америке, Азии (Китай), Европе (на территории нынешней Испании) и других частях земного шара. Еще в прошлом столетии широкой известностью пользовались богатейшие россыпи Калифорнии, Австралии, Канады, Аляски.

Т а б л и ц а 2. Структура золоторудного сырья некоторых капиталистических стран в 1976 г., %

Тип руд	ЮАР	Канада	США	Австралия
Коренные	95,0	73,0	33,0	71,2
Россыпные	5,0	0,6	1,0	—
Медные	—	17,4	34,0	13,5
Свинцово-цинковые	—	0,3	32,0	8,8
Прочие	—	8,7	—	6,5
Итого:	100,0	100,0	100,0	100,0

Примерно к концу XIX в. золотые россыпи были в основном выработаны, и преобладающим сырьем золотоизвлекательной промышленности стали коренные руды. В настоящее время на долю россыпей приходится не более 2—3 % общей добычи золота.

Как уже упоминалось, крупнейшим в мире месторождением золота являются конгломераты Витватерсранда в Южной Африке (ЮАР). Это уникальное коренное месторождение уже в течение почти 100 лет дает большую часть добываемого в мире золота. Для конгломератов Витватерсранда при огромных запасах руд характерно сравнительно невысокое содержание золота (около 13 г/т), однако оно выдерживается вплоть до больших глубин. Южноафриканские золотые рудники — самые глубокие в мире (глубина отдельных шахт достигает 4300 м). Помимо золота конгломераты Витватерсранда содержат уран, попутное извлечение которого существенно повышает рентабельность переработки этих руд.

Современные крупные месторождения коренного золота находятся в Канаде, США, Папуа-Новая Гвинея, Австралии, Зимбабве, Гане, Доминиканской республике, на Филиппинах и в других странах.

Помимо собственно золотых руд, в которых золото представляет собой единственный или основной ценный компонент, важным сырьевым источником являются также сульфидные руды цветных металлов: медные, медно-никелевые, медно-молибденовые, свинцово-цинковые. При переработке этих руд золото извлекают попутно.

В настоящее время структура золоторудного сырья капиталистических стран характеризуется следующими примерными данными (табл. 2).

Данные о добыче золота в капиталистических странах приведены ниже, т:

	1972 г.	1974 г.	1976 г.	1978 г.	1980 г.	1982 г.	1984 г.
Всего,	1157,0	1010,0	972,0	980,3	954,4	1025,1	1148,7
В том числе:							
ЮАР	909,8	727,7	713,4	706,4	675,1	664,3	683,3
Канада	64,7	52,8	52,6	54,0	50,6	64,7	81,3
США	45,1	35,0	32,6	30,2	30,2	45,0	71,5
Бразилия	—	7,4	5,1	22,0	35,0	34,8	55,1
Австралия	23,5	15,9	15,6	20,1	17,0	27,0	39,0
Филиппины	18,8	16,7	15,6	20,2	22,0	31,0	34,1
Колумбия	5,8	8,2	9,3	7,6	17,0	15,9	21,3
Папуа — Новая Гвинея	12,4	20,7	20,5	23,4	14,3	17,8	18,3
Зимбабве	15,6	24,9	18,7	17,0	11,4	13,4	14,5
Гана	22,6	19,1	17,1	14,2	10,8	13,0	11,6

Около 60 % всей добычи приходится на долю ЮАР. Огромные запасы золота в этой стране, низкая заработная плата коренного населения на рудниках приносят золотодобывающим компаниям большие прибыли. Этому способствует также попутное извлечение урана из руд. В экономике ЮАР золотодобывающая промышленность является ведущей, в ней занято 60 % всех работающих, расходуется 40 % производимой в стране электроэнергии.

Запасами золотых руд располагает СССР. В нашей стране месторождения коренного золота встречаются в Западной и Восточной Сибири, в Забайкалье, на Урале, на Дальнем Востоке и Северо—Востоке, в Казахстане, на Кавказе, в среднеазиатских республиках.

В отличие от золота, большую часть которого извлекают из собственно золотых руд, серебро в основном получают попутно при переработке комплексных руд цветных металлов. Главным сырьевым источником серебра являются свинцово-цинковые руды, в меньшей степени—медные, медно-никелевые и др. Собственно серебряные руды имеют подчиненное значение. Небольшое количество серебра извлекают при переработке золотых руд.

Данные о производстве серебра в капиталистических странах приведены ниже, т:

	1970 г.	1975 г.	1980 г.	1982 г.	1984 г.
Всего	8040	7435	8160	9247	10046
В том числе:					
Мексика	1330	1180	1473	1550	1988
Перу	1238	1166	1340	1691	1664
США	1399	1086	1006	1252	1381
Канада	1378	1235	1070	1314	1169
Австралия	808	725	767	907	1063

Среди зарубежных стран ведущими производителями серебра являются Мексика, Перу, США, Канада и Австралия, на долю которых приходится около 75 % производства этого металла.

§ 2. Минералы золота

Вследствие своей химической инертности золото находится в рудах почти исключительно в виде самородного металла. Химический состав частиц самородного золота переменный с вариациями в довольно широких пределах, но обычно с преобладанием золота. Типичные примеси в самородном золоте — серебро, медь, железо; в малых количествах присутствуют мышьяк, висмут, теллур, селен и другие элементы. Содержание золота в зернах самородного металла составляет 75—90 % (чаще всего около 85 %), серебра — 1—10 % (иногда до 20 % и даже 40 %), железа и меди — до 1 %. В медных рудах иногда встречается медистое золото, в медно-никелевых рудах — палладистое, платинистое, родистое золото. Состав некоторых самородных минералов золота приведен в табл. 3.

Из минералов, являющихся химическими соединениями, известны теллуриды золота (калаверит AuTe_2 , сильванит AuAgTe_4 , креннерит AuAgTe_2 , петцит Ag_3AuTe_2 и др.), а также аурустибит AuSb_2 .

Из всех известных минеральных форм золота (свыше

Таблица 3. Состав самородных минералов золота, %

Минерал	Au	Ag	Fe	Cu	Прочие
Золото самородное	70—100	≤ 30	0—1	0—1	
Электрум	50—70	30—50	0—1	0—1	
Медистое золото	74,3—80,1	2,3—20	—	9—20,4	
Палладистое золото (порпекит)	86,0	4,2	—	0,1	8,2—11,6 Pd
Платинистое золото	86,0	3,0	—	—	10,5 Pt
Родистое золото (родит)	88,4	—	—	—	11,6 Rh
Иридистое золото (ираурит)	62,1	2,1	0,6	0,6	3,8 Pt; 30,0 Ir
Мальдонит	64,5	—	—	—	35,5 Bi
Амальгамы золота	34,2—41,6	0—5	—	—	57—61 Hg

20) основное промышленно значение имеет самородное золото. Остальные минералы встречаются редко.

В рудах самородное золото находится в виде разнообразных, обычно неправильных по форме выделений: крючковатых, проволочных, прожилковых, губчатых, чешуйчатых, дендритных, зернообразных и т. д. Крупность частиц самородного золота изменяется в широком диапазоне — от мельчайших частиц невидимых даже под микроскопом, до гигантских самородков массой 10—100 кг. Последние однако встречаются исключительно редко. Подавляющая масса золота присутствует в рудах в виде мелких частиц, обычно мельче 0,5—1,0 мм.

Крупность золота — одно из его важнейших технологических свойств. Исходя из поведения золота в последующих технологических операциях, принято различать крупное (+70 мкм), мелкое (—70+1 мкм) и тонкодисперсное (—1 мкм) золото. Последнее обычно характерно для сульфидных руд.

Крупное золото при измельчении руды освобождается от связи с минералами, образующиеся свободные золотины легко улавливаются при гравитационном обогащении, но плохо флотируются и медленно растворяются при цианировании. Мелкое золото в измельченной руде частично находится в свободном состоянии, а частично — в сростках с другими минералами. Мелкое свободное золото хорошо флотируется, быстро растворяется при цианировании, но с трудом извлекается гравитационными методами обогащения. Мелкое золото в сростках также успешно переходит в раствор при цианировании, но почти не извлекается при гравитационном обогащении. Флотационная активность такого золота определяется флотационной активностью связанного с ним минерала. Тонкодисперсное золото, ассоциированное в большинстве случаев с сульфидами, при измельчении руды вскрывается лишь незначительно, основная его масса остается в минералах-носителях, чаще всего в пирите и арсенопирите. При цианировании такое золото не растворяется, в процессах гравитационного и флотационного обогащения извлекается вместе с минералами-носителями. Руды, содержащие тонкодисперсное золото, относятся к категории упорных и перерабатываются специальными методами.

Из сказанного следует, что крупность золота является одним из основных факторов, определяющих технологическую схему переработки золотосодержащей руды.

Довольно часто частицы золота покрыты пленками из

оксидов железа или марганца, аргентита (Ag_2S), ковеллина (CuS), галенита (PbS) и некоторых других минералов¹. Пленки на золотилах могут образоваться также в результате наклепа минеральных частиц в процессе измельчения руды. Поведение такого золота в технологических операциях зависит от характера пленок. Сплошные и плотные пленки препятствуют растворению при цианировании. Если покрытия пористы или занимают только часть поверхности, то цианирование возможно, но протекает с меньшей скоростью. При гравитационном обогащении крупное, покрытое пленками золото, подает в концентрат, однако, дальнейшее извлечение его из концентрата требует применения специальных методов. При флотационном обогащении золотины с покровными образованиями, как правило, флотируются хуже, чем с чистой поверхностью. Наличие пленок на золотине необходимо учитывать при выборе технологической схемы переработки руды.

§ 3. Минералы серебра

Как и золото, серебро встречается в природе в самородном состоянии. Однако значительно чаще оно находится в рудах в форме минералов, представляющих собой химические соединения, что обусловлено большей химической активностью этого металла по сравнению с золотом.

Известно свыше 60 минералов серебра, которые можно разделить на следующие основные группы:

1) самородное серебро и природные сплавы серебра с золотом (кюстелит², электрум);

2) сульфиды, например, аргентит Ag_2S , шромейерит AgCuS ;

3) сульфосоли, например, пираргирит Ag_3SbS_3 , прустит Ag_3AsS_3 , стефанит Ag_5SbS_4 и др.;

4) антимониды и арсениды, например, дискразит Ag_3Sb ;

5) теллуриды и селиниды: гессит Ag_2Te , науманнит Ag_2Se , петцит Ag_3AuTe_2 и др.;

6) галоиды и сульфаты: кераргирит AgCl , аргентоярозит $\text{AgFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ и др.

Наиболее важными минералами серебра, имеющими промышленное значение, являются самородное серебро и его природные сплавы с золотом, аргентит, прустит, керар-

¹ Покрытое пленками золото иногда называют золотом «в рубашке» или «ржавым».

² Кюстелит — самородное серебро с примесью 10—20 % Au.

гирит. Кроме того, серебро часто присутствует в сульфидных рудах цветных металлов как примесь в галените PbS , блеклых рудах¹ и других минералах.

§ 4. Общие принципы извлечения золота и серебра из рудного сырья

Технологические схемы переработки золотых руд отличаются большим разнообразием. Выбор той или иной схемы зависит от многих факторов, из которых главными являются характер золота в руде, прежде всего его крупность; вещественный состав руды; характер минералов, с которыми ассоциировано золото (обычно кварц или сульфиды); присутствие в руде других ценных компонентов; присутствие компонентов, осложняющих технологию обработки.

В технологический процесс извлечения золота из рудного сырья входят подготовительные (дробление, измельчение), обогатительные (гравитационное обогащение, флотация и т. д.) и металлургические (амальгамация, цианирование, плавка, обжиг и т. д.) операции. Выбранная технологическая схема должна обеспечивать высокое извлечение золота, комплексное использование сырья (т. е. попутное извлечение из руды других ценных компонентов), минимальные удельные затраты материальных, энергетических и трудовых ресурсов, минимальное загрязнение окружающей среды отходами производства.

Конечной продукцией золотоизвлекательных предприятий является черновое золото или богатые золотосодержащие осадки. Дальнейшая переработка этих продуктов осуществляется на специализированных аффинажных заводах с получением золота и серебра высокой чистоты.

Специфической особенностью золотых руд является крайне низкое содержание в них основного ценного компонента. Степень концентрирования золота в процессе обработки руд и получения чистого металла характеризуется величиной порядка 10^5 — 10^6 . Поэтому если начальные стадии технологического процесса весьма громоздки и связаны с переработкой больших объемов рудного сырья, то на заключительных операциях имеют дело с несоизмеримо меньшими количествами перерабатываемых материалов.

¹ Блеклые руды — изоморфный ряд минералов — сульфосолей с общей формулой $Cu_{12}X_4S_{13}$, где X —As, Sb, в котором мышьяк и сурьма могут изоморфно замещать друг друга. В качестве примеси в блеклых рудах часто содержится серебро, изоморфно замещающее медь.

Как уже было сказано, основным сырьевым источником серебра являются руды цветных металлов (медные, медно-никелевые, свинцово-цинковые и др.), в которых серебро (и некоторое количество золота) присутствует в виде примеси и извлекается попутно с цветными металлами. Технология переработки таких руд подробно рассматривается в соответствующих курсах металлургии тяжелых цветных металлов. Поэтому в настоящем курсе изложение металлургии серебра ограничено в основном технологией аффинажного производства. Вопросы же извлечения серебра из рудного сырья рассматриваются лишь в той степени, в которой они связаны с переработкой золотых руд, содержащих серебро как примесь.

Глава IV

ПОДГОТОВКА РУД К ИЗВЛЕЧЕНИЮ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА

В настоящее время золото и серебро извлекают из коренных руд либо с помощью гидрометаллургических процессов, либо с применением комбинированных схем, в которых большую роль играют приемы обогащения различными методами. Так как добытая руда представляет собой крупные куски (до 500 мм, а иногда и крупнее), то ее прежде всего дробят и измельчают.

§ 1. Дробление и измельчение

Задача этих операций — полное или частичное раскрытие зерен золотосодержащих минералов, в основном, частиц самородного золота, и приведение руды в состояние, обеспечивающее успешное протекание последующих обогатительных и гидрометаллургических процессов. Операции дробления и особенно тонкого измельчения энергоемки, и расходы на них составляют значительную долю общих затрат на переработку руды (от 40 до 60 %). Поэтому нужно иметь в виду, что измельчение всегда нужно заканчивать на той стадии, когда благородные металлы окажутся достаточно вскрытыми для окончательного их извлечения или для промежуточной их концентрации.

Поскольку основной прием извлечения золота и серебра для большинства руд — гидрометаллургические операции, то необходимая степень измельчения должна обеспечить возможность контакта растворов с раскрытыми зёрнами золотых и серебряных минералов. Достаточность вскрытия этих минералов для данной руды обычно определяется предварительными лабораторными технологическими испытаниями по извлечению благородных металлов. Для этого пробы руды подвергают технологической обработке после различной степени измельчения с одновременным определением извлечения золота и сопутствующего ему серебра. Ясно, что чем тоньше вкрапленность золота, тем глубже должно быть измельчение. Для руд с крупным золотом обычно бывает

достаточно грубого измельчения (90 % класса — 0,4 мм). Но поскольку в большинстве руд наряду с крупным золотом присутствует и мелкое, то чаще всего руды измельчают более тонко (до —0,074 мм). В отдельных случаях руду приходится подвергать еще более тонкому измельчению (до 0,044 мм).

Экономически целесообразную степень измельчения устанавливают с учетом ряда факторов:

- 1) степени извлечения металла из руды;
- 2) возрастанию расхода реагентов при более интенсивном измельчении;
- 3) затратам на дополнительное измельчение при доведении руды до заданной крупности;
- 4) ухудшению сгущаемости и фильтруемости тонкоизмельченных руд и связанных с этим дополнительных расходов на операции сгущения и фильтрования.

Схемы дробления и измельчения варьируют в зависимости от вещественного состава руд и их физических свойств. Как правило, руду вначале подвергают крупному и среднему дроблению в шеховых и конусных дробилках с поперечным грохочением. Иногда применяют третью стадию мелкого дробления, осуществляемую в короткоконусных дробилках. После двухстадийного дробления обычно получают материал крупностью — 20 мм, после трехстадийного крупность материала иногда снижается до 6 мм.

Дробленый материал поступает на мокрое измельчение, которое чаще всего осуществляют в шаровых и стержневых мельницах. Руды обычно измельчают в несколько стадий. Наибольшее распространение получило двухстадийное измельчение, причем, для первой стадии предпочитают использовать стержневые мельницы, которые дают более равномерный по крупности продукт с меньшим его переизмельчением.

В настоящее время на золотодобывающих предприятиях как в СССР, так и за рубежом, в цикле рудоподготовки большое распространение получило рудное и рудно-галечное самоизмельчение. При рудном самоизмельчении измельчительной средой являются неклассифицированные по крупности куски самой измельчаемой руды, предусмотрен только некоторый контроль за верхним размером кусков. В случае рудно-галечном самоизмельчении измельчительной средой является специально выделенная по крупности и прочности фракция кусков измельчаемой руды (галя).

Рудное самоизмельчение осуществляется в воздушной или водной среде в специальных мельницах, у которых по сравнению с обычными шаровыми мельницами соотношение диаметра к длине мельницы увеличено. Так как измельчительное действие кусков руды хуже, чем стальных шаров, диаметр мельницы самоизмельчения достигает 5,5—11,0 м.

Для сухого самоизмельчения применяют мельницу Аэрофол (рис. 3). Она представляет собой короткий барабан 1, установленный на массивном фундаменте. На внутренней поверхности барабана вдоль ее образующей установлены на некотором расстоянии одна от другой полки 2 из двутавровых балок или рельсов, которые при вращении барабана поднимают куски руды. Падая, куски дробят находящуюся внизу руду, и кроме того, ударяясь о полки при падении, крупные куски раскалываются. На торцевых крышках 3 барабана укреплены направляющие кольца 4 треугольного сечения, назначение которых сводится к направлению кусков в середину барабана. Скорость вращения мельницы составляет 80—85 % критической.

На рис. 4 приведена схема установки мельницы Аэрофол в замкнутом цикле с классификатором. Руда из бункера 1 питателем 2 и кон-

вейером 3 подается в загрузочную воронку 4 мельницы 5. Измельченный продукт из мельницы по трубопроводу 6 воздушным потоком, создаваемым вентилятором 7, подается в классификатор 8. Крупный материал из классификатора по конвейеру 9 подается обратно в мельницу. Мелкий материал из классификатора идет в циклоны 10, в ко-

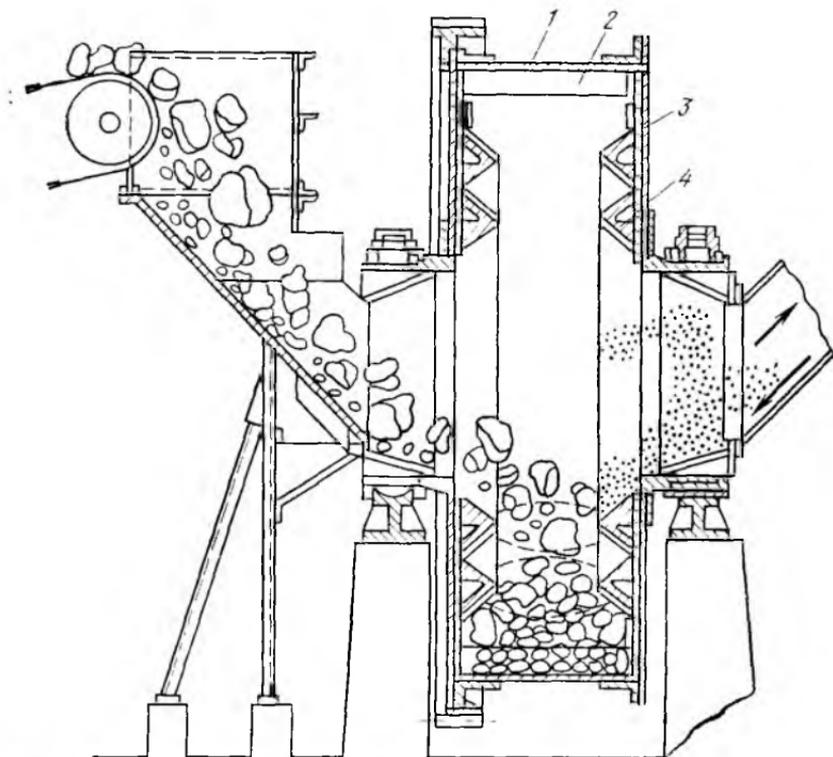


Рис. 3. Мельница Аэрофол для сухого самоизмельчения руды

торых из воздушного потока выделяются частицы требуемой крупности. Готовый продукт разгружается в бункер 11 и питателем 12 подается в контактный чан 13, в котором готовится пульпа для последующих технологических операций. Воздух из циклона 10 через калорифер 14 подается вентилятором 7 в мельницу.

Измельчение руд в мельницах Аэрофол обеспечивает получение более однородного по крупности продукта по сравнению с измельчением в обычных шаровых мельницах. В мельницах Аэрофол снижается переизмельчение руды, что улучшает фильтруемость и сгущаемость получаемых пульп. После измельчения в этих мельницах улучшаются также показатели гидрометаллургической обработки: снижается расход реагентов (цианида) на 35 %, повышается извлечение золота (до 4 %). Сухое бесшаровое измельчение золотых руд в ряде случаев экономичнее. Однако, оно предъявляет жесткие требования к содержанию влаги в руде (не более 1,5—2 %). Повышение влажности резко снижает эффективность процессов измельчения и классификации. Кроме того, су-

хое измельчение сопровождается большим пылеобразованием, что требует развитой системы пылеулавливания и ухудшает условия труда. Поэтому более распространенным является самоизмельчение в водной среде.

Мокрое рудное самоизмельчение осуществляется в мельницах Каскад (рис. 5). Эта мельница имеет короткий барабан 3 с коническими

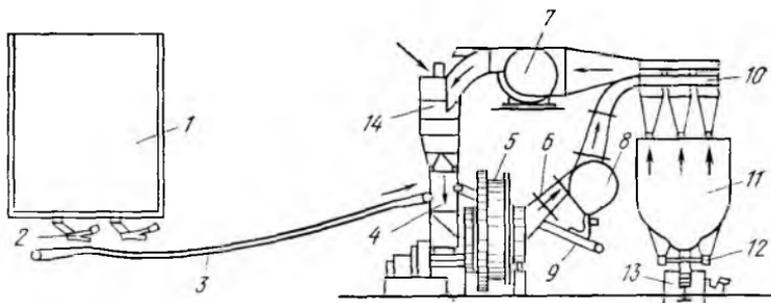


Рис. 4. Схема установки мельницы Аэрофол в замкнутом цикле с воздушным классификатором

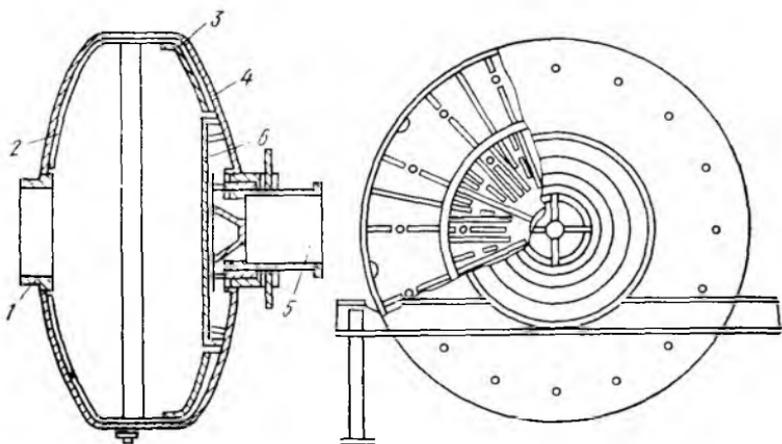


Рис. 5. Мельница «Каскад» для мокрого самоизмельчения

торцевыми крышками 2 и 4. Пустотелыми цапфами 1 и 5 барабан опирается на подшипники. Руда из мельницы разгружается через решетку 6. Мельницы Каскад работают в замкнутом цикле с механическим классификатором или гидроциклонами.

Рудно-галечное самоизмельчение осуществляется, как правило, в водной среде. Конструкции рудно-галечных и шаровых мельниц с разгрузкой через решетку схожи.

Крупность рудной гали, используемой в качестве измельчительной среды, определяется стадией измельчения. На первой стадии измельчения обычно используют гали крупностью $—300+100$ мм, на второй $—100+25$ мм. Отсев гали выполняют на грохотах. Форма гали для измельчения не имеет значения. Для повышения производительности

мельниц применяют иногда догрузку шаров (7—8 %), а также удаление осколков рудной гали.

Применение самоизмельчения при переработке золотосодержащих руд имеет ряд существенных преимуществ по сравнению со стандартными способами: 1) в ряде случаев позволяет отказаться от среднего и мелкого дробления руды; 2) уменьшает расход стали (шаров, стержней) на измельчение руды; 3) снижает расход реагентов при дальнейшей переработке измельченной руды; 4) уменьшает удельный расход электроэнергии; 5) повышает производительность труда; 6) увеличивает извлечение золота.

Анализ работы отечественных предприятий показал, что основная часть экономического эффекта, получаемого в результате внедрения самонмельчения, получается вследствие увеличения извлечения золота, обусловленного несколькими причинами. При обычном измельчении в пульпе всегда присутствует взвесь тонких частиц металлического железа, образующихся за счет истирания шаров и стержней. Эта взвесь ухудшает показатели дальнейшего гидрометаллургического процесса извлечения золота и в случае самоизмельчения в пульпе отсутствует. Кроме того, при шаровом (стержневом) измельчении часть золота вымывается с поверхность шаров (стержней) и безвозвратно теряется с отработанной шаровой (стержневой) загрузкой, что не происходит при самоизмельчении.

В схемах обработки золотых руд значительное место занимают операции классификации измельченного материала по крупности. В последнее время на большинстве золотоизвлекательных фабрик в качестве классифицирующего аппарата на всех стадиях обработки, в том числе и в замкнутом цикле первичного измельчения, вместо спиральных, речных и чашевых классификаторов широкое распространение получили гидроциклоны разных конструкций. Грубую классификацию продуктов мельниц в ряде случаев осуществляют грохочением в барабанных грохотах, смонтированных на разгрузочных концах мельниц.

Золотые руды перед гидрометаллургической обработкой или обогащением флотацией обесшламливают, если шламы обеднены золотом и отрицательно влияют на технологические операции. Для обесшламливания используют гидроциклоны или сгустители. Такими приемами иногда удаляется в отвал до 30—40 % резко обедненного материала, что не только улучшает технологические показатели, но и сокращает объем аппаратуры для проведения последующих операций.

§ 2. Сортировка и первичное обогащение крупнокусковой руды

Обычно в добытой горной массе наряду с кусками золотосодержащей руды находятся и куски пустой породы, исключение которой из последующей переработки может значительно улучшить технико-экономические показатели.

Для вывода пустой породы применяют иногда ручную сортировку. При этом из горной массы либо удаляют пустую породу, либо выделяют рудную фракцию, обогащенную золотом. Общим правилом сортировки является то, что выводимая порода по содержанию золота не должна быть богаче хвостов золотоизвлекательной фабрики.

Обычно рудную сортировку применяют для материала крупнее 40—50 мм. Сортировочным конвейерным лентам для улучшения осмотра кусков придают вибрирующее движение. Однако ручная сортировка руд трудоемкий и малопродуктивный процесс. Поэтому в на-

стоящее время ее не применяют (за исключением нескольких предприятий в ЮАР).

В последние годы достижения науки и техники позволили взамен ручной сортировки использовать более рациональные и экономически целесообразные методы предварительного обогащения относительно крупной кусковой руды, в частности, процесс обогащения в тяжелых средах, полностью механизированный и достаточно простой по оформлению. Наиболее перспективно применение обогащения в тяжелых средах к сульфидным рудам, в которых золото связано только с сульфидами, равномерно распределено, и его содержание в обогащенном сырье практически пропорционально содержанию сульфидов. Поэтому при обогащении в тяжелых средах золото вместе с сульфидами концентрируется в тяжелых фракциях; в легкие фракции отходят вмещающие породы, почти не минерализованные для этой группы золотосодержащих руд.

Одним из направлений усовершенствования процесса сортировки является применение автоматической сортировки, основанной на использовании различий отдельных кусков руды по цвету или радиоактивности (естественной или наведенной).

Сортировка по цвету наиболее эффективна при большой контрастности цветов золотосодержащих минералов и минералов пустой породы, например, при отделении золотосодержащего кварца от сланцев или железистых пород; радиометрическая сортировка целесообразна при переработке золото-урановых руд (ЮАР), в которых золото тесно связано с ураном.

Однако автоматическая сортировка требует сложной дорогостоящей аппаратуры, поэтому в золотодобывающей промышленности до настоящего времени распространена мало.

Глава V

ГРАВИТАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА ИЗ РУД

Благородные металлы характеризуются высокой плотностью, намного превышающей плотность минералов вмещающей породы. Поэтому для извлечения самородных благородных металлов из руд эффективны гравитационные процессы.

Гравитационное обогащение весьма широко применяют как на отечественных, так и на зарубежных золотозвлекательных фабриках.

В большинстве золотосодержащих руд содержится определенное количество крупного свободного золота (+0,1) мм, которое плохо извлекается не только флотационным обогащением, но и при гидрометаллургической переработке. Поэтому предварительное выделение его гравитационным обогащением в начале технологического процес-

са позволяет снизить потери золота с отвальными хвостами и выделить часть его в виде быстро реализуемого золото-содержащего концентрата.

В современной практике извлечения золота из руд коренных месторождений применяют следующие основные аппараты для гравитационного обогащения: отсадочные машины, шлюзы с мягким покрытием, концентрационные столы, барабанные концентраторы, короткокonusные гидроциклоны.

Извлечение золота в отсадочных машинах. Обогащение отсадкой основано на разделении минеральных зерен по

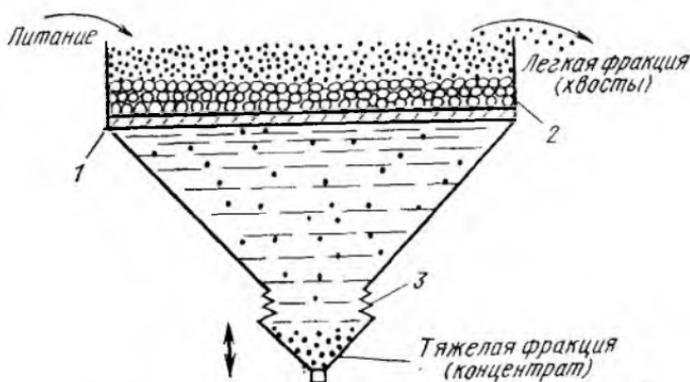


Рис. 6. Распределение продуктов в отсадочной машине

плотности в воде, колеблющейся (пульсирующей) относительно разделяемых зерен в вертикальной плоскости. Пульсация среды создается специальным приводным механизмом.

Измельченная руда (рис. 6) в виде пульпы подается на решетку 1 отсадочной машины. При обогащении мелкого материала на решетку предварительно укладывают слой искусственной постели 2 из другого материала. Плотность материала искусственной постели должна быть меньше плотности тяжелого минерала разделяемой смеси и больше плотности легкого. При обогащении золотых руд в качестве постели обычно используют металлическую дробь или гематитовую руду. Крупность частиц постели принимается в 3—6 раз больше максимальной крупности частиц обогащаемого материала. Пульпа исходного материала движется по постели вдоль решетки. Под действием силы тяжести частицы твердого стремятся осесть на пос-

тель, но скорость осаждения у них различна. У тяжелых частиц она больше, чем у легких. При восходящем потоке воды частицы золота отстают от легких частиц пустой породы при движении их с водой вверх. При нисходящем потоке частицы золота успевают продвинуться к решетке, опережая легкие частицы. При повторении пульсаций воды, создаваемых диафрагмой 3, материал расслаивается по плотности: частицы золота и других тяжелых минералов проваливаются сквозь постель и разгружаются под решетку, легкие зерна пустой породы остаются на поверхности постели и разгружаются через сливной порог. Вода в отсадочную машину поступает с перерабатываемым материалом, кроме того, некоторое количество воды вводят дополнительно под решетку.

Основными технологическими параметрами отсадочной машины, влияющими на извлечение золота и качество получаемого концентрата, являются характеристика искусственной постели, частота и размах пульсаций, скорость восходящего потока подрешетной воды, производительность машины, разжижение питания.

Колебания (пульсации) воды в отсадочных машинах создаются различными способами. Наибольшее распространение на золотоизвлекательных фабриках получили отсадочные машины, в которых колебания воды создаются качанием горизонтальной (днище) или вертикальной диафрагмы. На отечественных фабриках широко применяются двух-, трех- и четырехкамерные отсадочные машины типа МОД. Устройство трехкамерной отсадочной машины МОД-3М показано на рис. 7. Корпус 1, сваренный из листовой стали, имеет форму прямоугольной коробки, разделенной вертикальными поперечными перегородками на камеры. В каждой камере имеется сито 4, на которое укладывается постель. Для равномерного распределения постели над ситом устанавливается дополнительное крупноячеестое решето 3. Каждая камера корпуса в нижней части переходит в воронку, к которой через резиновую диафрагму 8 крепится коническое днище 6. Конические днища за счет специального механизма (7, 10, 11, 12) имеют возвратно-поступательное движение в вертикальной плоскости. Число качаний составляет 130—380 в минуту, размах колебаний не более 40 мм. Исходный материал подается через загрузочный желоб 2 и последовательно проходит по ситам всех камер. Легкая фракция (хвосты) разгружается через сливной порог 5, а тяжелая фракция — через разгрузочные устройства 9 в днищах камер.

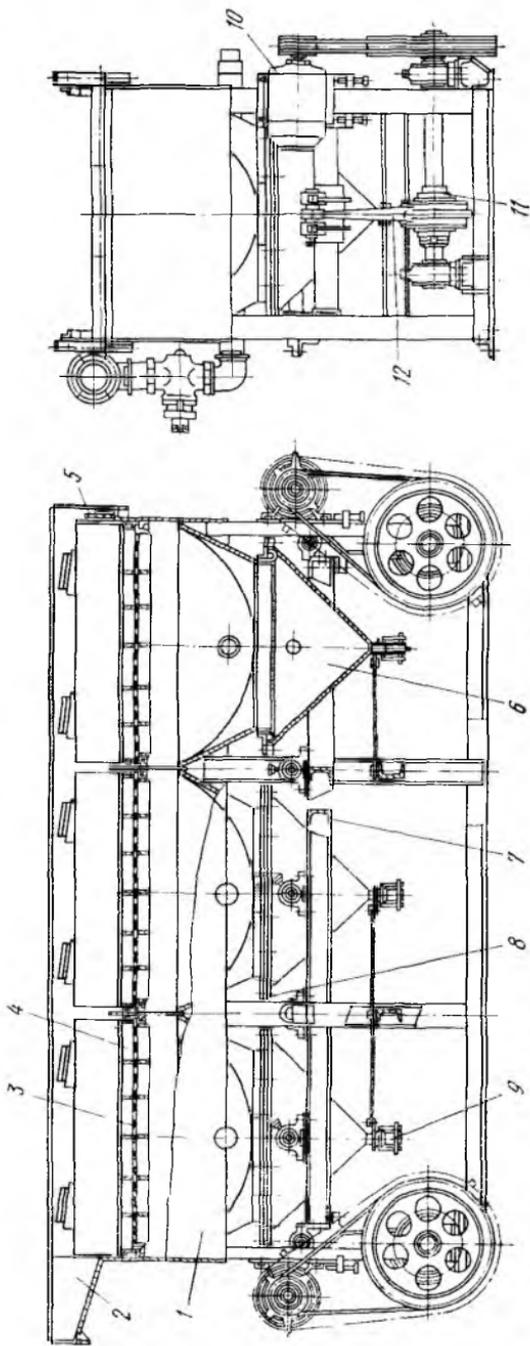


Рис. 7. Диафрагмовая отсасочная машина с горизонтальной диафрагмой МОД-3М

В последние годы внедряют отсадочные машины, характеризующиеся большей единичной производительностью, такие, как «Кливленд» и воздушно-пульсационные.

Отсадочные машины широко используют для улавливания свободного золота в цикле измельчения. При измельчении золотосодержащих руд мельницы, как правило, работают в замкнутом цикле с классификатором. Вскрывшиеся при измельчении частицы золота сами не измельчаются, так как золото ковкий металл. Поэтому крупные тяжелые частицы свободного золота будут аккумуляроваться в циркулирующей нагрузке (классификатор-мельница). Для вывода свободного золота на разгрузке мельницы перед классификатором устанавливают отсадочные машины.

Основными достоинствами отсадочных машин являются возможность переработки неклассифицированного материала; высокая производительность на единицу поверхности; возможность работы на пульпах с низким значением $J : T$.

Отсадочные машины, устанавливаемые в цикле измельчения золотосодержащих руд, обычно обеспечивают получение черного концентрата при выходе от десятых долей до нескольких процентов и извлечении свободного золота до 20—40 % и более в зависимости от крупности золота в исходной руде.

Извлечение золота на шлюзах. Концентрационные шлюзы являются простейшим обогатительным аппаратом, применяемым для извлечения свободного золота из руд и россыпей.

Шлюз представляет собой желоб прямоугольного сечения, имеющий небольшой уклон в горизонтальной плоскости. На дне желоба уложено специальное покрытие (ворсистая ткань, резиновые коврики и т. п.), предназначенное для удержания осевших на дно минеральных зерен.

Пульпа измельченной руды подается в головную верхнюю часть шлюза. При движении в наклонном потоке по шлюзу зерна исходного материала расслаиваются по плотности и крупности. При этом на поверхности шлюза осаждаются преимущественно тяжелые частицы золота, а также часть крупных легких минералов. Периодически с поверхности шлюза производят съем осевшего концентрата¹.

Частицы твердого материала транспортируются в шлюзе потоком воды, так как угол продольного наклона dna аппарата к горизонтальной плоскости значительно меньше

¹ Эта операция называется сплоском шлюза.

угла трения частиц (угол, при котором частицы скользят по наклонной плоскости в покоящейся жидкости под действием силы тяжести).

Характер изменения скорости по глубине турбулентного потока показан на рис. 8. Условно весь поток можно разделить на три зоны: вязкий подслой, переходная и турбулентная зоны. В вязком подслое скорости малы, так как жидкость прилипает к поверхности. Движение в нем носит

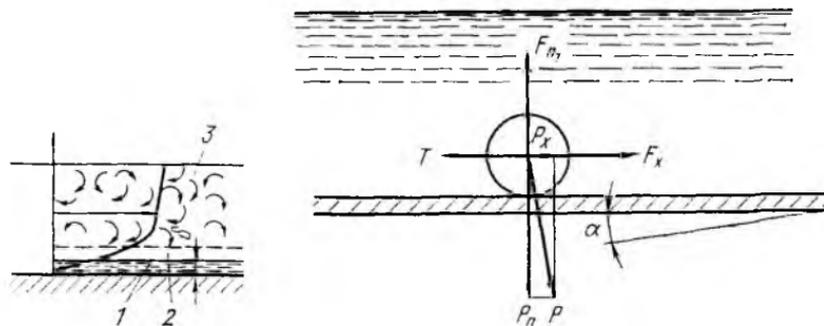


Рис. 8. Распределение продольных скоростей v (указано стрелкой) жидкости по нормали к поверхности в потоке, текущем по наклонной плоскости:

1 — вязкий подслой; 2 — переходная зона; 3 — турбулентная зона

Рис. 9. Силы, действующие на частицу в жидкости, текущей по наклонной плоскости

ламинарный характер. Толщина δ этого слоя составляет обычно доли миллиметра и является величиной переменной. В отдельные моменты происходит прорыв вязкого подслоя, и турбулентное движение достигает непосредственно твердой поверхности ($\delta=0$), после чего постепенно сменяется ламинарным.

Интенсивность турбулентности потока в значительной мере определяется состоянием поверхности (дна), по которому поток движется. Чем больше шероховатость, тем выше интенсивность турбулентности.

На твердую частицу, находящуюся на наклонной плоскости в движущемся потоке жидкости (рис. 9), действует несколько сил: собственно гравитационная сила P (сила тяжести минус Архимедова сила), сила трения T , сила лобового сопротивления F_x и подъемная сила F_n от турбулентных вихрей. Соотношение этих сил зависит от скорости и толщины потока, шероховатости поверхности плоскости,

плотности, крупности и формы твердых частиц и определяет способ перемещения частиц потоком.

Перемещение твердых частиц потоком жидкости по наклонной поверхности шлюза происходит тремя способами: 1) влечением по дну или поверхности зерен, ранее отложившихся вследствие качения или скольжения; 2) скачкообразным движением с периодическим касанием дна и частично во взвешенном состоянии; 3) движением во взвешенном состоянии.

Например, тяжелые частицы, у которых гравитационная сила намного выше подъемной, станут быстро опускаться на дно шлюза и будут удерживаться там, если сила трения превысит силу лобового сопротивления. Легкие частицы, у которых гравитационная сила меньше подъемной, будут находиться во взвешенном состоянии и сноситься потоком со шлюза. И, наконец, частицы, у которых гравитационная сила близка к подъемной силе, будут перемещаться по шлюзу скачкообразно и, в зависимости от конкретных условий, сложившихся в момент соприкосновения с дном шлюза, будут задерживаться либо сноситься потоком.

Основными технологическими параметрами шлюзов, влияющими на показатели извлечения золота, являются длина и уклон шлюза, характер покрытия его дна, разжижение пульпы, частота сподоска.

Практикой установлено, что улавливание крупных тяжелых частиц происходит на первом метре длины шлюза. Улавливание более мелких зерен растягивается по длине, и поэтому для улавливания мелкого золота применяют длинные шлюзы. На золотоизвлекательных фабриках длина шлюзов с мягким покрытием составляет обычно 3—4 м.

Угол наклона (уклон) шлюза зависит от характера перерабатываемого сырья, разжижения пульпы, применяемого покрытия и нагрузки на шлюз. При прочих равных условиях чем больше угол наклона шлюза, тем меньше извлечение золота, но тем богаче по золоту получаемый концентрат. Как правило, оптимальный угол наклона шлюза подбирают опытным путем. Наклон неподвижных шлюзов составляет от 12 до 17% (120—170 мм на 1 м длины шлюза).

Покрытия, употребляемые для улавливания золота на шлюзах, отличаются большим разнообразием. Чаще всего в качестве покрытия применяют грубую хлопчатобумажную ткань с рубчатым ворсом — кордерой. Кроме того, употребляют рифленую резину, сукно, груботканые шер-

стяные ткани, войлок, а для концентрации тонких сульфидов — брезент, парусину. В последние годы за рубежом широко используют коврики из губчатого натурального каучука — линатекса.

Основная задача покрытия шлюза — задержать осевшие на дно частицы золота от сноса потоком пульпы. При этом крупные частицы легких минералов (SiO_2 и др.), в основном, не удерживаются покрытием, так как выступают из него. Однако часть крупных легких частиц, осевших вместе с золотом, у которых сила трения больше силы лобового сопротивления, могут задерживаться вместе с золотом на дне шлюза. Но ворсистость покрытия вызывает большую турбулизацию потока. Возникающие при этом восходящие потоки способствуют вымыванию и сносу таких частиц. Ворсистая поверхность обуславливает избирательное накопление частиц золота и других тяжелых минералов.

При увеличении длины ворса удерживающая способность покрытия повышается, однако при этом часто задерживаются и легкие частицы. Поэтому чем длиннее ворс, тем больше извлечение золота, но беднее концентрат.

Разжижение пульпы на шлюзах определяется, в основном, максимальной крупностью частиц перерабатываемого материала. Более крупный материал требует большего разжижения. На практике оно колеблется в широких пределах ($\text{Ж:Т}=2,5-10$). При работе на густых пульпах в условиях стесненного падения часть свободного золота не успевает осесть на дно за время прохождения шлюза, и извлечение золота снижается. При увеличении разжижения условия осаждения золота улучшаются. Однако при слишком большом разжижении происходит расслаивание пульпы и заиливание поверхности шлюза. Кроме того, увеличение разжижения вызывает необходимость установки большего количества аппаратов. Поэтому в каждом конкретном случае выбирают минимальное разжижение, при котором получается максимальное извлечение золота.

По мере осаждения концентрата улавливающая способность шлюза снижается. Поэтому периодически проводят сполоск аппарата. Частота сполоска определяется конструкцией шлюза, типом покрытия и характером перерабатываемого материала. При прочих равных условиях с увеличением частоты сполоска увеличивается извлечение золота, но качество получаемых концентратов ухудшается.

По конструкции шлюзы, применяемые на золотоизвлекательных фабриках, отличаются большим многообразием.

Наиболее простым и распространенным является стационарный шлюз, представляющий собой корытообразный желоб прямоугольного сечения, установленный неподвижно под углом к горизонту. На дно желоба уложено улавливающее покрытие. Перерабатываемый материал в виде

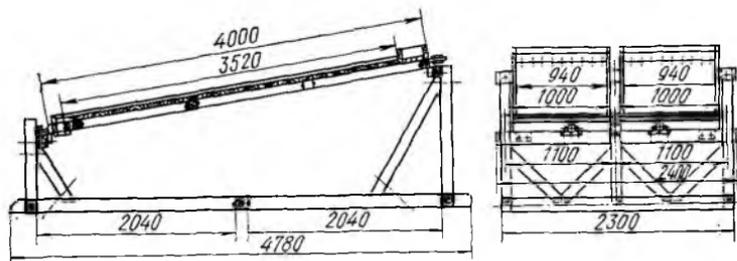


Рис. 10. Опрокидывающийся шлюз

пульпы подается в верхний конец шлюза и движется самотеком по нему вниз. При сполоске шлюза подачу исходного материал прекращают, а концентрат со дна шлюза смывают сильной струей воды в специальную емкость.

Сполоск — наиболее трудоемкая операция при обслуживании шлюза. Поэтому часто применяют опрокидывающиеся шлюзы (рис. 10), которые во время споласкивания поворачиваются вокруг своей продольной оси, что облегчает операцию сполоска.

На рис. 11 показан автоматический многодековый шлюз. Специальный паузный механизм периодически перекрывает поток пульпы, поступающий в пульподелитель, направляя его на другие, параллельно работающие шлюзы, одновременно поворачивает деки и включает смывную воду. Происходит сполоск шлюза, продолжающийся заданное время. После этого механизм поворачивает деки в прежнее положение, включает питание, и цикл повторяется. Этот шлюз прост в обслужи-

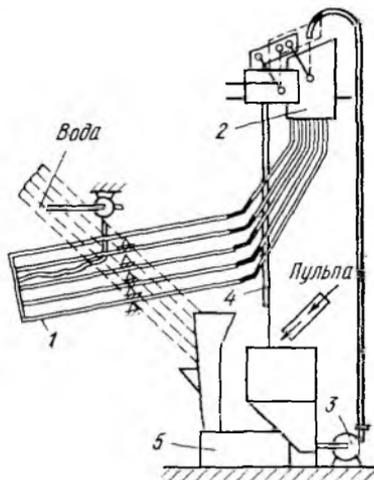


Рис. 11. Автоматический шлюз:

1 — деки шлюза; 2 — пульподелитель; 3 — насос; 4 — труба для перелива; 5 — приемник для сполоска

вании и имеет большую удельную производительность на единицу занимаемой площади, чем стационарные шлюзы.

Для материалов, обогащение которых протекает с большим выходом концентрата (например, руды с высоким содержанием сульфидов или других тяжелых минералов)

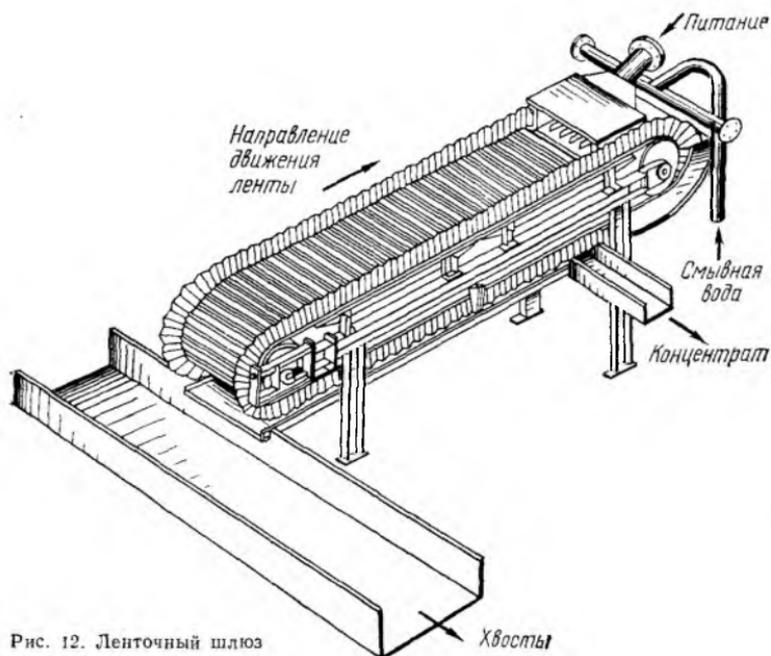


Рис. 12. Ленточный шлюз

целесообразно применять ленточные шлюзы непрерывного действия (рис. 12), используемые также для доводки (перечистки) концентратов, полученных на стационарных или опрокидывающихся шлюзах.

Преимущество шлюзов по сравнению с отсадочными машинами состоит в их способности улавливать более мелкое золото и низких капитальных затратах на установку. Главный недостаток шлюзов заключается в трудоемкости их эксплуатации и низкой производительности на единицу площади [2—20 т/(м²·сут)].

Извлечение золота на концентрационных столах. Как правило, черновые гравиконцентраты подвергаются дополнительной доводке (перечистке). Для этой цели чаще всего используют концентрационные столы.

Обогащение (концентрация) на столах — это процесс разделения минеральных частиц по плотности в тонком

слое воды, текущей по слабонаклонной плоскости (деке), совершающей возвратно-поступательное движение в горизонтальной плоскости в направлении, перпендикулярном направлению движения воды.

Дека концентрационного стола (рис. 13), применяемого на отечественных золотоизвлекательных фабриках (ЗИФ), обычно выполнена в виде трапеции или параллелограмма (диагональная) и имеет регулируемый поперечный наклон. На поверхности деки закрепляются продольные планки (рифли). Высота каждой планки уменьшается по длине ее в направлении к разгрузочной стороне стола. Вдоль длинной верхней стороны деки укреплены загрузочная коробка и распределительный желоб для воды. Во время работы вода равномерным потоком течет поперек всей деки. Обогащаемый материал в виде пульпы подается в загрузочную коробку и через щель у дна коробки вытекает на плоскость деки.

Минеральные частицы, поступившие на стол, подвергаются воздействию сил, сообщаемых приводом, смывному действию воды, текущей тонким слоем по уклону поперек деки, и силы тяжести. Под действием силы тяжести частицы оседают на поверхности деки и под влиянием сотрясений деки в межрифлевом пространстве происходит расслоение материала. Мелкие тяжелые частицы оказываются внизу, поверх них ложатся крупные тяжелые и мелкие легкие частицы, а на самом верху — крупные легкие.

При возвратно-поступательном движении деки стола частицы короткими рывками перемещаются вдоль оси стола, т. е. вдоль желобков между рифлями и одновременно увлекаются потоком воды поперек стола.

Крупные легкие частицы, находящиеся сверху, легче смываются поперечным потоком воды вследствие их большого размера и меньшей защищенности на рифлении, чем мелкие тяжелые частицы, находящиеся внизу. Кроме того, по мере движения материала вдоль стола высота рифлей становится все меньше, что способствует смыванию более мелких легких частиц. В результате на столе образуется веер из частиц разной плотности и крупности (рис. 14). Напротив загрузочной коробки смываются наиболее тонкие (шламовые) частицы, не успевшие осесть на поверхность деки. Далее образуется полоса легких крупных частиц, затем полоса промежуточной плотности и, наконец, полоса тяжелых частиц. Отдельные полосы веера собираются в разные приемники.

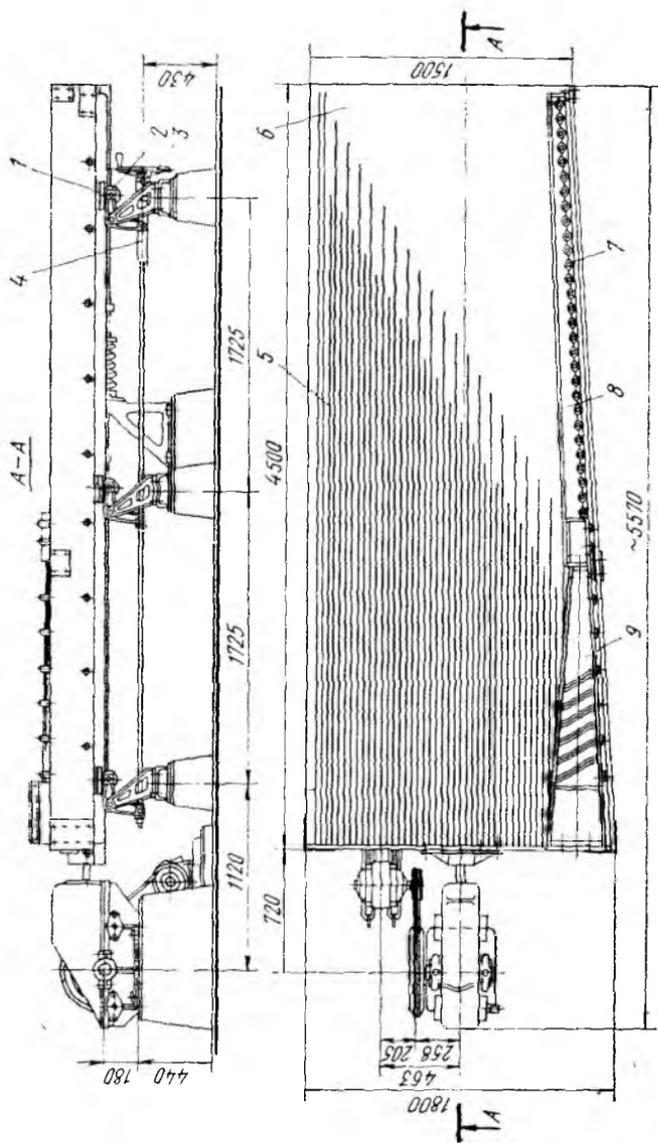


Рис. 13. Концентрационный стол СКМ-1

1 — одорная пластина; 2 — роликовая опора; 3 — маховик крестового механизма; 4 — винт; 5 — рифляк; 6 — лоток; 7 — подвижные планки для регулирования подачи воды; 8 — лоток для смывной воды; 9 — загрузочная коробка

Основными технологическими параметрами концентрационных столов являются частота колебаний и ход деки, угол наклона, тип нарифления, производительность, разжижение питания, расход смывной воды.

По своим конструктивным особенностям концентрационные столы характеризуются большим многообразием.

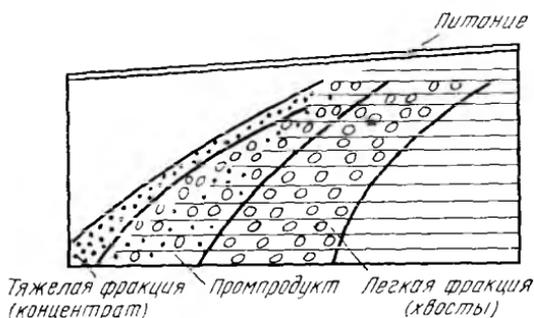


Рис. 14. Распределение продуктов на деке концентрационного стола

Они отличаются формой и количеством дек, типом приводного механизма и т. д.

Основным достоинством концентрационных столов является то, что они позволяют получать богатые концентраты при высоком извлечении золота. Однако, поскольку обогащение на столах осуществляется в тонком слое воды, производительность этих аппаратов низкая. Поэтому на золотоизвлекательных фабриках концентрационные столы применяют только в качестве перечистных аппаратов, как правило, для перечистки концентратов отсадочных машин.

Барабанные концентраторы и короткокonusные гидроциклоны. Барабанные концентраторы и короткокonusные гидроциклоны применяют на ЗИФ для вывода свободного золота в цикле измельчения.

Барабанный концентратор (рис. 15) представляет собой полый цилиндр, внутренняя поверхность которого имеет резиновое покрытие с нарифлениями высотой 2—4 мм. Направление нарифлений составляет угол 15° с образующей цилиндра. Барабан устанавливается под углом $7-9^\circ$ к горизонту и вращается вокруг своей горизонтальной оси с частотой вращения 2—6 об/мин. Внутри барабана помещены верхний и нижний оросители и желоб для концентрата. Исходный материал в виде пульпы подается в верхний конец барабана. При движении материала вниз происходит

его расслаивание; для лучшего расслаивания подается дополнительно вода через нижний ороситель. Частицы золота и других тяжелых минералов, опустившиеся на поверхность барабана, захватываются нарифлениями и транспортируются кверху, где смываются водой из верхнего оросителя в желоб для концентрата. Легкие зерна пустой породы выносятся потоком снизу барабана.

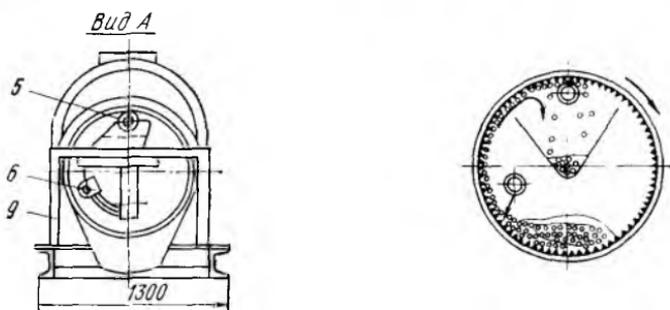
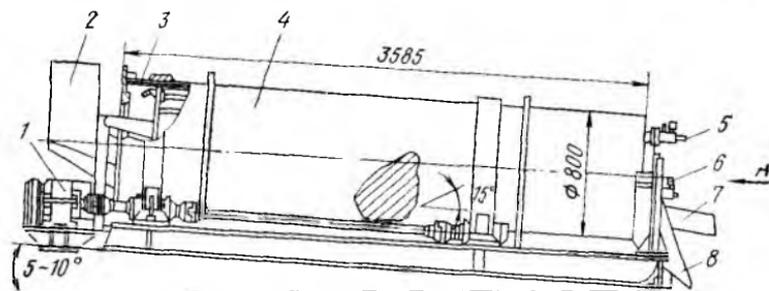


Рис. 15. Барабанный концентратор:

1 — привод; 2 — приемник пульпы; 3 — покрытие из рифленой резины; 4 — барабан; 5, 6 — верхний и нижний водораспределители; 7, 8 — желоба для концентрата и хвостов; 9 — рама

Барабанный концентратор улавливает более тонкое золото, чем отсадочная машина и отличается большей производительностью, чем шлюзы.

В СССР для гравитационного обогащения золотых руд применяют гидроциклоны с большим углом у вершины конуса, так называемые короткоконусные гидроциклоны (рис. 16). В отличие от обычных остроконусных (классифицирующих) гидроциклонов, в них пристеночный материал, двигаясь по стенкам конуса к разгрузочному отверстию (как по наклонной плоскости), обогащается тяжелыми частицами. Производительность этих гидроциклонов по

сравнению с отсадочными машинами выше и при выходе песков, равном выходу концентрата отсадки, они извлекают больше золота за счет улавливания мелких частиц.

Гравитационные концентраты, получаемые при переработке коренных руд содержат от 100 до 500 г/т золота. Эти концентраты иногда передают на заводы цветной металлургии (свинцовые или медные), где используются как флюсующие добавки при плавке или конвертировании. Золото и серебро при этом извлекают попутно с основным металлом. Но чаще всего гравито-концентраты перерабатывают на самих ЗИФ. Для этого гравито-концентраты либо подвергают амальгамации (см. ниже), либо после глубокой гравитационной перемычки плавят с добавкой флюсов с получением конечного продукта — чернового золота.

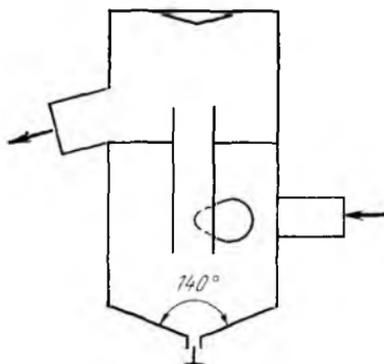


Рис. 16. Короткоконусный гидrocиклон

Глава VI

АМАЛЬГАМАЦИЯ ЗОЛОТЫХ РУД И КОНЦЕНТРАТОВ

Амальгамацией называют процесс извлечения благородных металлов из руд и концентратов при помощи жидкой ртути. При амальгамации измельченный золотосодержащий материал приводят в контакт со ртутью. Частички золота смачиваются ртутью и коллектируются в ней, образуя амальгаму. Минералы вмещающей породы, цветные металлы и железо не смачиваются ртутью и в амальгаму не переходят. Таким образом, в основе процесса лежит способность жидкой ртути селективно смачивать золото с образованием амальгамы, которая вследствие своей большой плотности легко может быть отделена от пустой породы.

§ 1. Теоретические основы процесса

Процесс амальгамации состоит из двух последовательных стадий: 1) смачивание золота ртутью; 2) диффузия (взаимодействие) ртути в золото. Определяющей является первая стадия — смачивание золота ртутью. Чем лучше смачивание, тем выше показатели амальгамации. Поскольку амальгамацию проводят в водной среде, то в смачивании золота ртутью участвуют три фазы — золото, ртуть и вода.

Известно, что граница раздела двух фаз обладает свободной поверхностной энергией (поверхностным натяжением), величина которой определяется природой соприкасающихся фаз. Чем больше различие в полярности соприкасающихся фаз, тем выше поверхностная энергия. Мерой полярности фазы могут служить такие ее свойства, как

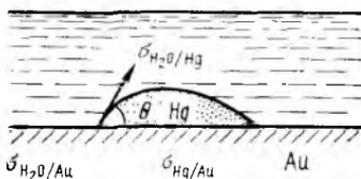


Рис. 17. Смачивание золота ртутью

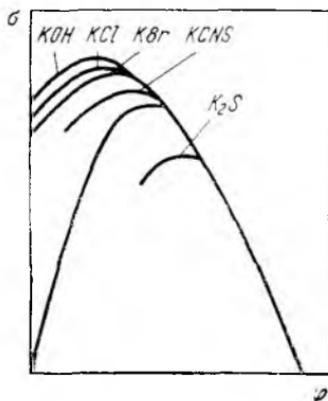


Рис. 18. Влияние поляризации на поверхностное натяжение ртути

диэлектрическая постоянная, дипольный момент молекул и другие молекулярные свойства фазы. Согласно второму закону термодинамики, всякая межфазная поверхность стремится к самопроизвольному сокращению для уменьшения свободной энергии.

Смачивание золота ртутью определяется значением поверхностного натяжения на границе раздела фаз: золото—вода ($\sigma_{\text{H}_2\text{O}/\text{Au}}$); золото — ртуть ($\sigma_{\text{Hg}/\text{Au}}$); ртуть — вода ($\sigma_{\text{H}_2\text{O}/\text{Hg}}$). При нанесении капли ртути на золотую пластинку, погруженную в воду (рис. 17), она будет растекаться до тех пор, пока не наступит равновесие, определяемое соотношением:

$$\sigma_{\text{H}_2\text{O}/\text{Au}} = \sigma_{\text{Hg}/\text{Au}} + \sigma_{\text{H}_2\text{O}/\text{Hg}} \cos \theta,$$

$$\text{откуда } \cos \theta = (\sigma_{\text{H}_2\text{O}/\text{Au}} - \sigma_{\text{Hg}/\text{Au}}) / \sigma_{\text{H}_2\text{O}/\text{Hg}}. \quad (37)$$

Угол θ , называемый равновесным краевым углом смачивания, может служить критерием смачивания. Чем меньше угол, тем лучше смачивание. При полном смачивании он стремится к нулю, а $\cos \theta$ к единице.

Фундаментальные исследования процесса амальгамации были проведены И. Н. Плаксиным. Эти работы показали, что смачиваемость золота ртутью определяется химическим составом золота и ртути, состоянием их поверхности, потенциалом ртути.

Чистое золото смачивается ртутью лучше, чем золото, содержащее примеси серебра и, особенно, примеси железа и цветных металлов. Объясняется это тем, что примеси, содержащиеся в золоте, образуют оксидную пленку на его поверхности, которая и вызывает ухудшение смачиваемости. При появлении оксидной пленки на поверхности золота увеличивается поверхностное натяжение на границе золото — ртуть и уменьшается на границе золото — вода, что, как видно из выражения (37), увеличивает краевой угол смачивания. Именно поэтому ртуть не смачивает неблагородные металлы, так как они всегда покрыты оксидной пленкой. Однако свежееобразованная, не успевшая окислиться поверхность этих металлов, смачивается ртутью так же хорошо, как и чистое золото. Если, например, разломать пластинку цинка, погруженную в ртуть, то поверхность излома сразу же смачивается ртутью.

Химически чистая ртуть смачивает золото хуже, чем ртуть, содержащая небольшие количества (до 0,1 %) других металлов. Увеличение содержания цветных металлов в ртути выше этого предела ухудшает смачиваемость. Ухудшение смачиваемости в этом случае объясняется образованием на поверхности ртути окисленных пленок цветных металлов. На смачиваемость золота ртутью влияет состояние поверхности золота. Свежеобнаженная поверхность золотин, вскрывшихся при измельчении сырья, смачивается ртутью хорошо. При дальнейшем измельчении поверхность золотин может покрыться слоем вкованных тонких частиц сульфидов или минералов пустой породы, что резко ухудшает смачивание и снижает результаты процесса амальгамации. Поэтому эффективнее приводить золото в контакт с ртутью сразу же в момент вскрытия.

Большое значение для смачиваемости золотых частиц имеет состояние поверхности ртути, употребляемой для амальгамации золота. Ртуть должна быть подвижной, иметь свежую блестящую поверхность. Будучи механически разбита на мелкие капли, она должна при контакте от-

дельных капель быстро сливаться в одну массу. Ртуть легко пемзующаяся, т. е. разбивающаяся на мелкие, не соединяющиеся между собой капли, плохо смачивает золотые частицы, легко выносятся из цикла и теряется с хвостами обработки. Пемзование ртути — образование устойчивых некоалесцирующих капель (шариков) ртути — может быть вызвано попаданием в пульпу масел, углистых и графитистых веществ, а также механическим воздействием дробящей среды. Тонкоизмельченные сульфиды, а иногда силикаты и кварц бронируют сферические частицы ртути и препятствуют их контакту не только с золотыми частицами, но и между собой. Для снижения пемзования необходимо избегать переизмельчения амальгамируемого материала. На основании современной теории эмульсий с целью устранения бронирования капель ртути твердыми эмульгаторами можно вводить реагенты, уменьшающие смачиваемость эмульгатора. Однако эта область еще недостаточно исследована, и на практике оптимальный реагентный режим амальгамационного процесса подбирают опытным путем.

Известно, что поверхностное натяжение на границе какого-либо электрода и раствора зависит от потенциала электрода. Наибольшее поверхностное натяжение наблюдается при потенциале электрода, соответствующем потенциалу нулевого заряда. Поляризация электрода в ту или иную сторону приводит к снижению поверхностного натяжения (рис. 18). Следовательно, поляризация ртути позволяет уменьшить поверхностное натяжение на границе ртуть — вода, что улучшает смачиваемость золота ртутью [см. выражение (37)]. При катодной поляризации смачиваемость улучшается не только вследствие уменьшения поверхностного натяжения ртути, но и в результате некоторой активации поверхности золота. Выше указывалось, что окисленные пленки металлов примесей на золоте ухудшают его смачиваемость ртутью. При катодной поляризации ртути из раствора выделяется газообразный водород, который уничтожает эти пленки, активирует поверхность и улучшает смачивание золота.

Поляризация ртути позволяет амальгамировать и платину, которая в обычных условиях плохо смачивается ртутью, так как ее поверхность всегда покрыта значительной пленкой сорбированного кислорода. В условиях же поляризации эта пленка уничтожается выделяющимся водородом, и платина хорошо смачивается ртутью и легко амальгамируется.

Однако способ поляризации ртути при амальгамации благородных металлов не получил промышленного применения из-за сложности аппаратного оформления.

Вторая стадия амальгамации (диффузия ртути в золото) мало зависит от технологических параметров процесса амальгамации и определяется, в основном, природой ис-

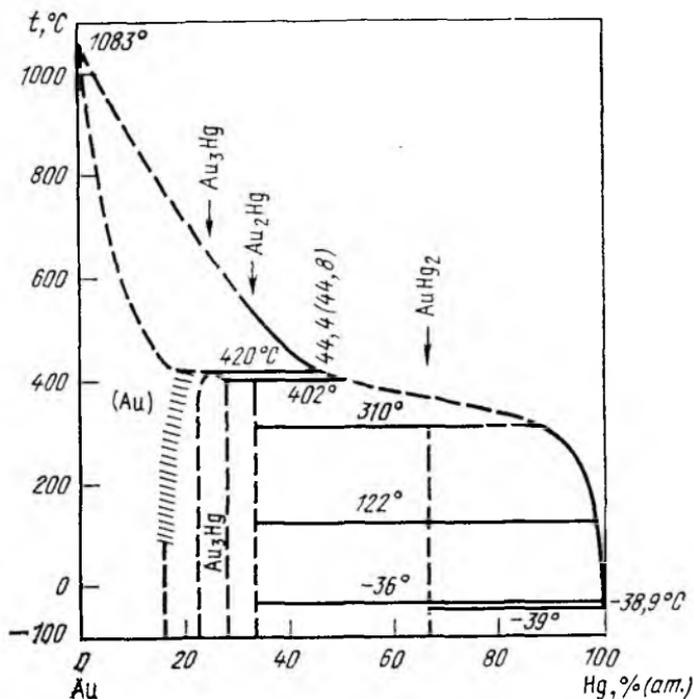


Рис. 19. Диаграмма состояния Au—Hg

ходных металлов. Из диаграммы Au—Hg, приведенной на рис. 19, видно, что золото со ртутью образует ряд интерметаллических соединений (Au_3Hg , Au_2Hg , AuHg_2), твердый раствор ртути в золоте, содержащий $\sim 16\%$ Hg, и жидкий раствор золота в ртути с содержанием $\sim 0,1\%$ Au.

Если кусочек золота опустить в ртуть и выдержать достаточно долгое время, а затем разрезать, то в первом приближении можно считать, что состав кусочка по сечению будет меняться в соответствии со схемой, показанной на рис. 20. Таким образом, золотая амальгама представляет собой жидкую ртуть, содержащую до $0,1\%$ Au, в которой диспергированы твердые частицы, представленные золотом, твердым раствором золота в ртути и интерметаллически-

ми соединениями. При этом степень перехода золота в соединения со ртутью определяется крупностью извлекаемого золота. Чем мельче золотины, тем больше золота переходит в интерметаллические соединения. В некоторых случаях извлечение золота амальгамацией неэффективно вследствие затвердевания и хрупкости образующейся амальгамы. Это объясняется попаданием в ртуть значительных количеств меди и железа.

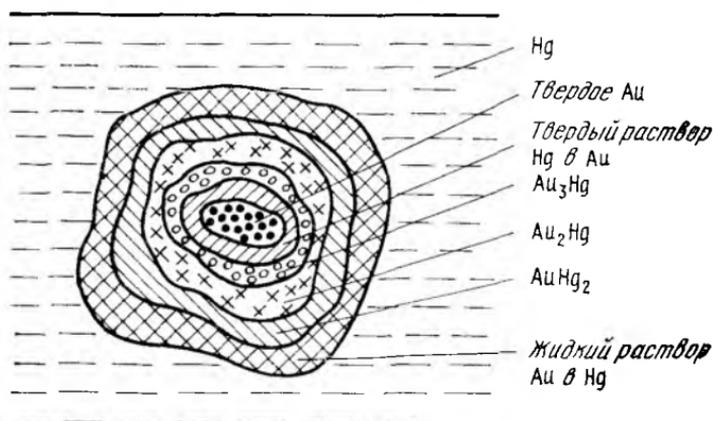


Рис. 20. Диффузия ртути в золото

Медь непосредственно амальгамируется плохо, но в свежавосстановленном, не окисленном состоянии легко смачивается ртутью. Золотые руды иногда содержат некоторое количество минералов меди. При измельчении таких руд возможен переход меди в раствор. Кроме того, ионы меди могут попадать в процесс с промышленными водами. Ионы меди восстанавливаются металлическим железом, попадающим в пульпу вследствие механического истирания измельчающей аппаратуры. В результате на поверхности железных частиц цементируется медь $\text{Cu}^{2+} + \text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}$, которая легко смачивается ртутью и вместе с железом увлекается в амальгаму, делая ее хрупкой. В целях борьбы с вредным влиянием ионов меди в пульпу добавляют известь, осаждающую медь в виде гидроксида.

§ 2. Способы амальгамации

Процесс амальгамации осуществляется двумя способами:

1) внутренней амальгамацией, которую проводят одновременно с измельчением руды или чаще концентрата внутри самого измельчающего аппарата;

2) внешней амальгамацией, проводимой вне измельчающего прибора (обычно на шлюзах, реже в специальных аппаратах — амальгаторах).

Внутренняя амальгамация обеспечивает наиболее благоприятные условия для извлечения золота, так как оно контактирует со ртутью в момент обнажения частиц золота. При измельчении перерабатываемого материала свежееобнаженная поверхность золотинок, не успевшая покрыться пленками, хорошо смачивается ртутью, что является основным условием для хорошей амальгамации золота. При внутренней амальгамации в измельчительный аппарат одновременно с материалом подают также и ртуть.

Количество заливаемой ртути и промежутки времени между заливкой зависят от характера материала (вещественного состава, формы и крупности включений золота), содержания золота в нем и условий ведения процесса. Эти параметры процесса амальгамации устанавливаются предварительными исследованиями и корректируются практикой работы при регулировании процесса в промышленных условиях. Отношение количества заливаемой ртути к содержанию золота в сырье на практике колеблется в широких пределах $[Hg : Au = (3-10) : 1]$. При более крупном золоте отношение ртути к золоту берут $(3-6) : 1$, при мелком — $(6-10) : 1$. Выгоднее всего заливать ртуть с небольшими интервалами, так как это позволяет равномернее осуществлять процесс амальгамации. При частых подачах ртути малыми порциями уменьшается возможность пемзования ртути. Для подачи ртути применяют специальные питатели, позволяющие регулировать скорость подачи.

В настоящее время наиболее распространенным аппаратом для проведения внутренней амальгамации является амальгамационная бочка (рис. 21). Этот аппарат состоит из чугунного или сваренного из толстого листового железа цилиндрического корпуса 1 с торцовыми стенками 7. Между торцовыми стенками и кольцевыми приливами корпуса закладываются чугунные диски 4, представляющие собой футеровку торцовых стенок. Бочка имеет полуоси 5, лежащие в подшипниках 6. Вращение бочки осуществляется от двигателя через шкив 3. Для загрузки и разгрузки материала в бочке имеются два противоположно расположенных люка, закрываемых крышками 2 при помощи винтов. Перед началом амальгамации в бочку через один из люков загружают материал (концентрат, шлик), подлежащий амальгамации, стальные шары, воду и ртуть. Количество

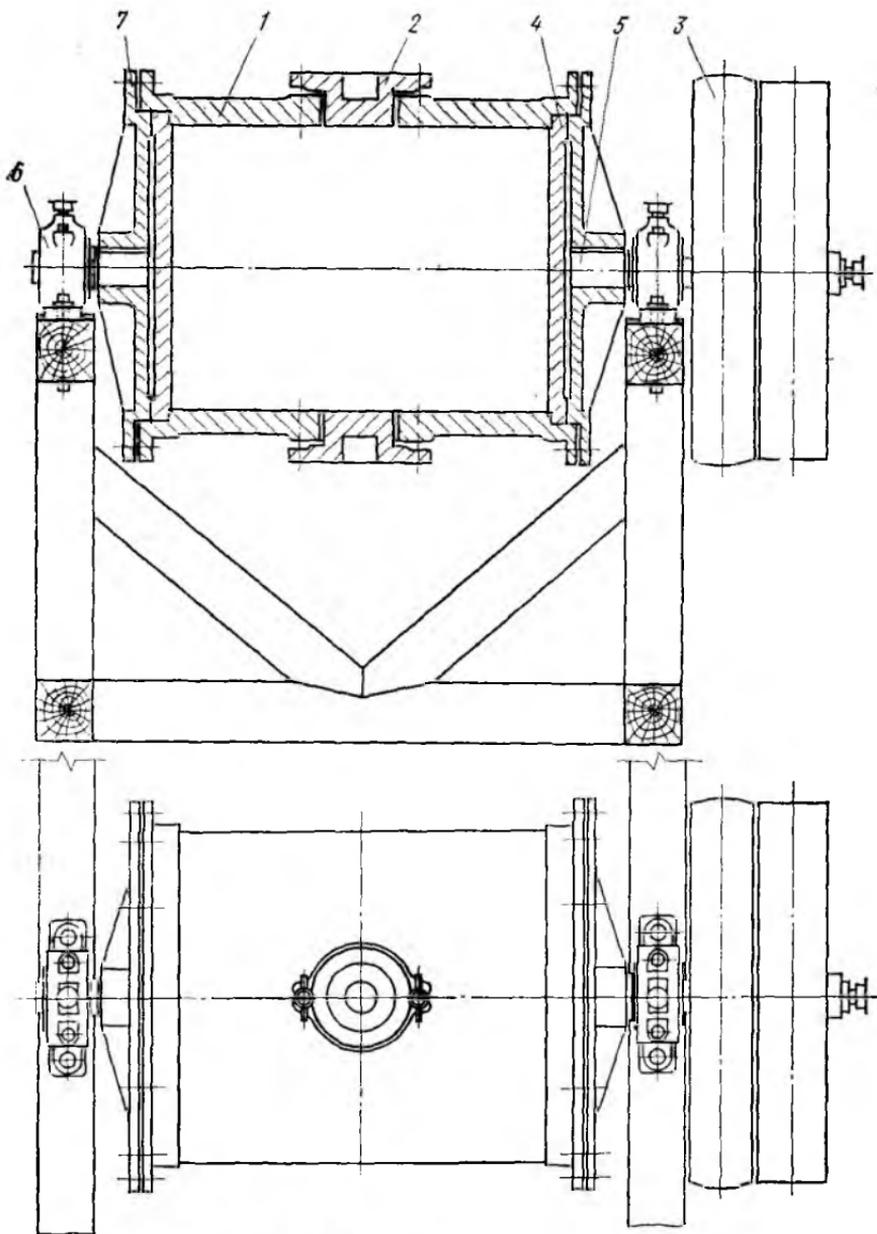


Рис. 21. Амальгамационная бочка

ртути обычно в 3—10 раз превышает содержание золота в материале.

Если перед амальгамацией необходимо доизмельчить материал, то ртуть загружают не сразу, а пускают бочку с повышенной скоростью. После доизмельчения материала заливают ртуть, и переводят бочку на вращение с пониженной скоростью во избежание пемзования ртути. Для борьбы с пемзуемостью ртути применяют химические реагенты, например, ксантогенат. Продолжительность предварительного измельчения для более полного вскрытия золота и освежения его поверхности в каждом отдельном случае устанавливают опытным путем. В среднем, на ту и другую операцию затрачивают по 3—4 ч. По окончании амальгамации содержимое бочки выпускают через воронку на подшлюзок, где улавливается сносимая амальгама; основная масса ртути улавливается в воронке.

В амальгамационной бочке размером 800—1200 мм можно переработать 2,5—5 т концентрата в сутки.

Примерно по аналогичному принципу работают чаны-амальгаматоры, в которых подлежащий амальгамации материал растирается между неподвижными и вращающимися дисками с нарифлением (по принципу действия мельничных жерновов). Аппарат, так же, как и амальгамационная бочка, позволяет вначале вскрыть золотины и затем, после добавки ртути, осуществить амальгамацию золота.

Внешняя (наружная) амальгамация осуществляется чаще всего на амальгамационных шлюзах. Конструктивно шлюз представляет собой две — три последовательно расположенные наклонные плоскости, на которых уложены медные листы, натертые ртутью. При прохождении пульпы золотосодержащего измельченного материала по шлюзу свободные золотины оседают на дно шлюза, соприкасаются с ртутью и переходят в амальгаму.

Условия правильной работы шлюза создаются, в основном, регулированием наклона шлюза и количества поступающей с пульпой воды. Условия течения потока пульпы по шлюзу должны быть такими, чтобы не допускать отложений твердой части пульпы на поверхности медных листов, так как это затруднит контакт золотых частиц и амальгамы с поверхностью шлюза и тем самым уменьшит возможность улавливания золота.

На практике обычно подбирают оптимальный уклон (от 10 до 21 %) и оптимальное разжижение. Минимальным разжижением, обеспечивающим нормальную работу шлюзов, считается $J : T = 4 : 1$.

Для успешного течения процесса наружной амальгамации весьма важно состояние поверхности амальгамированных медных листов. При образовании на их поверхности налетов (продуктов окисления) улавливание частиц золота и амальгамы прекращается. При появлении на поверхности листов зеленых пятен оксидов меди или черных пятен вследствие взаимодействия поверхности с сульфидными минералами рекомендуется растворять оксидные пленки 0,3 %-ным раствором цианида и 0,5 %-ным раствором NaOH и натирать пораженные места поверхности листов натриевой амальгамой. При сильном окислении поверхности необходимо сменить листы или очистить поверхность листов и дополнительно натереть их ртутью. При работе амальгамационных шлюзов улавливающую способность поддерживают периодической натиркой листов ртутью для разжижения затвердевшего поверхностного слоя листов — золотой амальгамы, плохо улавливающей золото.

Амальгаму с листов лучше всего снимать резиновыми скребками во избежание повреждения основного поверхностного слоя. Амальгаму снимают с листов не полностью, оставляя на листе тонкий слой для облегчения последующей натирки.

Преимущество амальгамационных шлюзов в простоте их устройства и работы, отсутствии потребности в энергии, малом расходе ртути. Но недостатки значительны: малая производительность на единицу площади; большой расход воды; непригодность для руд, содержащих тяжелые минералы (сульфиды, барит, шеелит и др.), которые оседают на поверхности шлюзов и препятствуют контакту золота с ртутью.

В настоящее время внешняя амальгамация как самостоятельный процесс практически не применяется. Ее используют иногда как дополнение к внутренней амальгамации для улавливания, в основном, частичек амальгамы, теряемой после внутренней амальгамации.

Одним из способов повышения извлечения благородных металлов при амальгамации является применение «активной» амальгамации, заключающейся в том, что исходный материал обрабатывают в бочках или на шлюзах цинковой амальгамой в кислой среде. Выделяющийся при взаимодействии цинка и кислоты водород активизирует поверхность благородных металлов, улучшает смачиваемость их ртутью, и, в конечном итоге, повышает извлечение в амальгаму. Этот способ амальгамации применяют в основном при извлечении платины.

Повысить показатели амальгамации можно также, применяя различные химические реагенты, удаляющие с поверхности золота пассивирующие пленки. К таким реагентам относятся, например, серная кислота, хлористый аммоний, марганцевокислый калий, бихромат калия. В ряде случаев при переработке золотосодержащих сульфидных руд и концентратов эффективно проведение амальгамации с добавкой в пульпу водорастворимых солей свинца. При этом уменьшается пемзование ртути, так как ионы свинца связывают растворимые сульфиды, вызывающие пемзование.

§ 3. Обработка амальгамы

Полученную амальгаму после съема с аппаратов очищают от механически захваченных железа, песка, сульфидов и других инородных примесей. Железо удаляют магнитом,

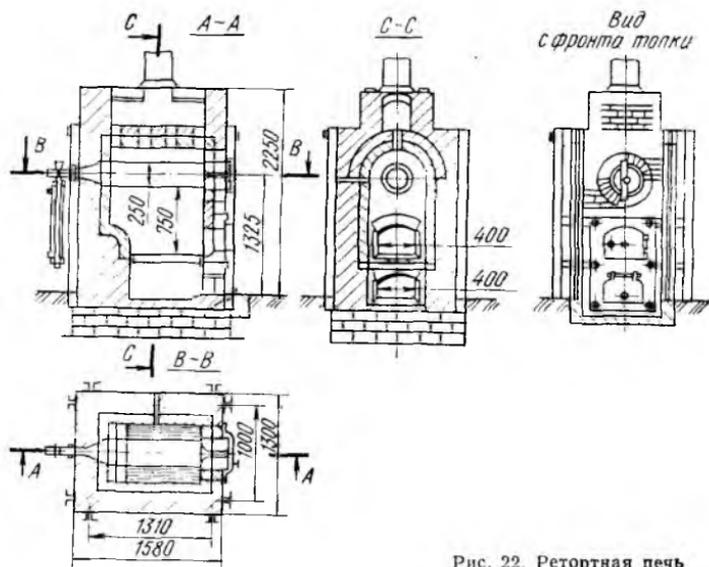


Рис. 22. Ретортная печь

а остальные примеси отделяют, промывая амальгаму водой в промывочных чанах или специальном шлюзе. Очищенную амальгаму отжимают (фильтруют) через плотную ткань или замшу на прессе. При этом отделяется жидкая ртуть, содержащая $\sim 0,1\%$ Au, которая является оборотным продуктом, и получается полусухая пластичная амаль-

гама, содержащая от 20 до 50 % Au. Чем крупнее амальгамируемое золото, тем богаче полусухая амальгама.

Для удаления оставшейся ртути полусухую амальгаму подвергают отпарке. Отгонку (отпарку) ртути производят дистилляцией в ретортах, размер и конструкция которых определяются масштабом производства. Реторты нагревают сжиганием топлива на колосниках под ретортой или с помощью электричества (рис. 22). Суженный конец реторты имеет водяной холодильник. Реторты необходимо нагревать постепенно во избежание разбрызгивания амальгамы вследствие резкого разложения интерметаллических соединений ртути с благородными металлами. После удаления большей части ртути при 350—400 °С температуру в реторте повышают до 750—800 °С. Пары отогнанной ртути конденсируются в водяном холодильнике, и эта ртуть возвращается на амальгамацию. После отгонки ртути оставшееся в охлажденной реторте золото в виде порошка или губки вынимают и плавят в тиглях с флюсами (бура, сода, селитра).

§ 4. Применение амальгамации в схемах золотоизвлекательных фабрик

В мировой практике процесс амальгамации широко применяли для извлечения золота из руд. В настоящее время его используют редко. Вызвано это, во-первых, постоянным изменением качества золотосодержащих руд, вследствие чего повышается содержание золота, связанного с сульфидами, имеющего покровные образования, а также низкопробного золота, т. е. таких форм, которые не извлекаются амальгамацией; во-вторых, амальгамация — трудоемкий процесс, всегда сопровождающийся потерями золота в виде амальгамы, которая в последующих звеньях технологического процесса не извлекается; в-третьих, вследствие сильной токсичности паров ртути использование больших ее объемов создает опасность ртутного отравления людей и окружающей среды.

Тем не менее, амальгамация сохранила свое значение для извлечения свободного золота из гравитационных концентратов, получаемых при переработке коренных и россыпных руд. В этом случае приходится обрабатывать небольшое количество богатого материала, и амальгамационный процесс сохраняет свое основное преимущество — дешевую и быструю реализацию золота в виде металла. Этим методом, в частности, перерабатывают основную массу гравитационных концентратов в ЮАР.

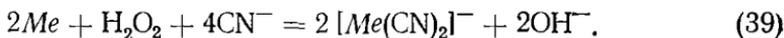
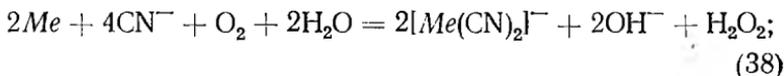
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
ЦИАНИСТОГО ПРОЦЕССА

Рассмотренные выше методы гравитационного обогащения и амальгамации позволяют извлекать из руд только относительно крупное золото. Однако подавляющее большинство золотосодержащих руд, наряду с крупным золотом, содержит значительное, а иногда и преобладающее количество мелкого золота, практически неизвлекаемого этими методами. Поэтому хвосты гравитационного обогащения и амальгамации, как правило, содержат значительное количество золота, представленного мелкими золотишками. Основным методом извлечения мелкого золота является процесс цианирования.

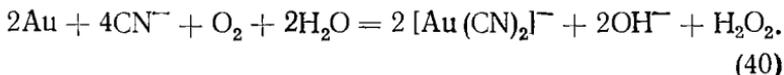
Сущность этого процесса заключается в выщелачивании благородных металлов с помощью разбавленных растворов цианистых солей щелочных или щелочноземельных металлов (KCN , NaCN , $\text{Ca}(\text{CN})_2$) в присутствии кислорода воздуха. Перешедшие в раствор золото и серебро осаждают цементацией металлическим цинком или сорбируют ионообменными смолами или активным углем.

§ 1. Термодинамика процесса цианирования

При цианировании золото и серебро окисляются кислородом воздуха до $\text{Me} (+1)$ и переходят в раствор в виде комплексных анионов $[\text{Me}(\text{CN})_2]^-$. В общем виде химизм процесса описывается двумя последовательно протекающими реакциями:

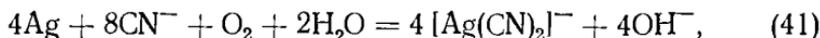


Для золота степень развития реакции (39) невелика, и химизм процесса достаточно точно соответствует реакции (38), т. е.:



Для серебра, напротив, практически весь образующийся по реакции (38) пероксид водорода вступает во взаимодейст-

вие по реакции (39), поэтому растворение серебра более точно описывается реакцией:



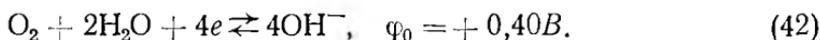
представляющей собой сумму реакций (38) и (39).

Рассмотрим термодинамическую вероятность этих реакций.

Окислительный потенциал золота весьма высок: $\text{Au} \rightleftharpoons \text{Au}^+ + e$, $\varphi_0 = +1,88 \text{ В}$.

Большинство технически приемлемых окислителей обладает значительно более отрицательными потенциалами и не может окислить золото.

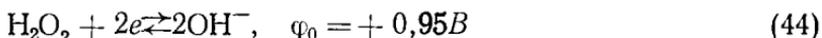
Цианистые растворы имеют щелочной характер. В щелочной среде наиболее доступный и распространенный в гидрометаллургии окислитель — кислород — имеет окислительный потенциал, значительно уступающий потенциалу золота:



Окислительные потенциалы кислорода при его восстановлении до пероксида водорода



и пероксида водорода при его восстановлении до гидроксильных ионов



также недостаточны для окисления металлического золота и перевода его в раствор в виде катионов Au^+ .

Но, как следует из уравнения Нернста, потенциал металла в растворе его соли зависит от активности ионов этого металла:

$$\varphi = \varphi_0 + (RT/nF) \ln a_{\text{Me}^{n+}}, \quad (45)$$

где φ — потенциал металла в растворе его соли, В;

φ_0 — стандартный потенциал металла, В; R — газовая постоянная, $R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$; T — температура, К;

n — число электронов, принимающих участие в реакции;

F — число Фарадея, $F = 96500 \text{ Кл}/\text{моль}$; $a_{\text{Me}^{n+}}$ — активность катионов металла в растворе.

Подставив постоянные и перейдя от натуральных логарифмов к десятичным, получим для золота при 25 °С

$$\varphi = 1,88 + 0,059 \lg a_{\text{Au}^+}. \quad (46)$$

Последнее уравнение показывает, что потенциал золота можно снизить, уменьшая активность ионов Au^+ в растворе. Это обстоятельство и лежит в основе процесса растворения золота в цианистых растворах.

Ионы Au^+ образуют с ионами CN^- очень прочный комплекс $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, равновесие диссоциации которого



сильно сдвинуто влево и характеризуется весьма малой величиной константы нестойкости (диссоциации):

$$\beta = \frac{a_{\text{Au}^+} a_{\text{CN}^-}^2}{a_{[\text{Au}(\text{CN})_2]^-}} = 1,1 \cdot 10^{-41}. \quad (48)$$

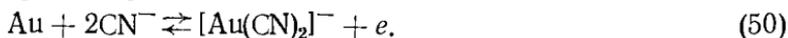
Поэтому в присутствии ионов CN^- активность ионов Au^+ резко уменьшается.

Найдем из уравнения (48) активность ионов Au^+ и подставим ее значение в уравнение (46): $\varphi = +1,88 + 0,059 \lg \times (1,1 \cdot 10^{-41} \frac{a_{[\text{Au}(\text{CN})_2]^-}}{a_{\text{CN}^-}^2})$.

После упрощения получим

$$\varphi = -0,54 + 0,059 \lg (a_{[\text{Au}(\text{CN})_2]^-} / a_{\text{CN}^-}^2). \quad (49)$$

Это выражение характеризует потенциал золота в растворе, содержащем свободные ионы CN^- :



Стандартный потенциал этой полуреакции (при $a_{[\text{Au}(\text{CN})_2]^-} = 1$ и $a_{\text{CN}^-} = 1$) равен $-0,54$ В.

Зная стандартные потенциалы полуреакций окисления и восстановления, рассчитаем константы равновесия и изменение изобарно-изотермического потенциала реакций (38) и (39):

$$\lg K = \frac{(\varphi_0^{\text{ок}} - \varphi_0^{\text{в}}) nF}{2,3RT};$$

$$\Delta G_{298}^0 = -(\varphi_0^{\text{ок}} - \varphi_0^{\text{в}}) nF,$$

где K — константа равновесия; $\varphi_0^{\text{ок}}$ и $\varphi_0^{\text{в}}$ — стандартные потенциалы окислителя и восстановителя соответственно, В;

ΔG_{298}^0 — изменение изобарно-изотермического потенциала реакции в стандартных условиях, Дж.

Для растворения золота по реакции (38) при 25 °С:

$$\lg K = \frac{[-0,15 - (0,54)] \cdot 2 \cdot 96500}{2,3 \cdot 8,314 \cdot 298} \approx 13,2; \quad K \approx 2 \cdot 10^{13};$$

$$\Delta G_{298}^0 = -[-0,15 - (-0,54)] \cdot 2 \cdot 96500 \cdot 10^{-3} = -75,3 \text{ кДж.}$$

Для растворения золота по реакции (39) при 25 °С:

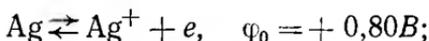
$$\lg K = \frac{[+0,95 - (-0,54)] \cdot 2 \cdot 96500}{2,3 \cdot 8,314 \cdot 298} = 50,5; \quad K \approx 3 \cdot 10^{50};$$

$$\Delta G_{298}^0 = -[+0,95 - (-0,54)] \cdot 2 \cdot 96500 \cdot 10^{-3} = -288 \text{ кДж.}$$

Такие высокие значения констант равновесия и уменьшение изобарно-изотермического потенциала показывают, что реакции (38) и (39) должны протекать в сторону растворения золота.

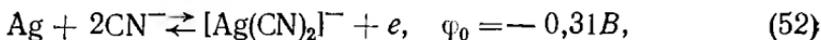
Таким образом, связывая катионы Au^+ в прочный комплекс, ионы цианида резко снижают окислительный потенциал золота и тем самым создают термодинамические предпосылки для его окисления кислородом и перевода в раствор в форме комплексного аниона $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$.

Нетрудно показать, что подобный результат может быть получен и в случае растворения металлического серебра. Действительно, учитывая, что



$$\beta = \frac{a_{\text{Ag}^+} a_{\text{CN}^-}^2}{a_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}} = 1,8 \cdot 10^{-19}, \quad (51)$$

получим:



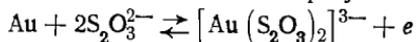
откуда константы равновесия реакций (38) и (39) растворения серебра равны $3 \cdot 10^5$ и $5 \cdot 10^{42}$, а изменения изобарно-изотермического потенциала соответственно $-30,9$ и -243 кДж.

Следует отметить, что несмотря на термодинамическую вероятность реакций (38) и (39), растворение золота, как было отмечено, протекает, в основном, по реакции (38); реакция (39) в силу кинетических осложнений осуществляется лишь в небольшой степени.

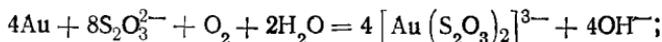
Очевидно, что в термодинамическом отношении растворение золота возможно не только в цианистых, но и других растворах, если в них

имеются ионы или молекулы, образующие с золотом достаточно прочный комплекс.

Так, ион $S_2O_3^{2-}$ образует с золотом комплекс $[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$, константа нестойкости которого равна $4 \cdot 10^{-30}$, поэтому стандартный потенциал окисления золота в присутствии ионов $S_2O_3^{2-}$



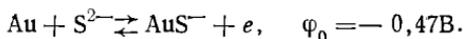
снижается до +0,15 В, и окисление золота кислородом, а также переход его в раствор, становятся термодинамически вполне возможными:



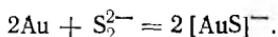
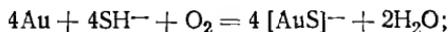
$$K \approx 9 \cdot 10^{16}; \quad \Delta G_{298}^0 = -96,5 \text{ кДж.}$$

Экспериментальные исследования подтверждают факт растворения золота в тиосульфатных растворах, содержащих растворенный кислород.

В присутствии ионов S^{2-} золото образует очень прочный комплекс AuS^- ($\beta = 1,3 \cdot 10^{-40}$), в результате чего потенциал золота сильно сдвигается в отрицательную сторону:

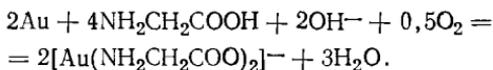


Поэтому металлическое золото, как показал И. А. Каковский с сотрудниками, может растворяться в гидросульфидных и отчасти полисульфидных растворах:



Последняя реакция интересна тем, что она может протекать в отсутствие кислорода, что объясняется достаточно сильной окислительной способностью самого иона S_2^{2-} .

Недавно установлена возможность выщелачивания золота водными растворами аминокислот, пептидов, белков, нуклеиновых кислот (Черняк А. С., Минеев Г. Г., 1965 г.; Минеев Г. Г., Сыртланова Т. С., 1984 г.). При взаимодействии этих соединений с золотом образуются достаточно прочные комплексные соединения. Например, в щелочном растворе глицина (аминоуксусная кислота) растворение золота идет по реакции:



Изучается возможность практического использования этих растворителей для выщелачивания золота из рудного сырья.

С молекулами тиомочевины золото образует катионный комплекс $Au[CS(NH_2)_2]_2^+$ с константой нестойкости $3,2 \cdot 10^{-26}$, поэтому в тиомочевинном растворе стандартный потенциал золота понижается до +0,38 В. Этим объясняется растворимость золота в кислых водных растворах тиомочевины [см. (10)], содержащих в качестве окислителя ионы Fe^{3+} ($\varphi_{0, Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0,77 В$).

Снижение потенциала золота вследствие комплексообразования обуславливает протекание и других ранее упоминавшихся реакций растворения золота (см. гл. II).

Таблица 4. Потенциалы золота при образовании комплексов (по данным Б. И. Пещевицкого, 1970 г.)

Комплекс	$-\lg \beta$	Полуреакция окисления	φ_0 , В
Степень окисления золота (1+)			
—	—	$Au \rightleftharpoons Au^+ + e$	+1,88
$[Au(CN)_2]^-$	41,0	$Au + 2CN^- \rightleftharpoons [Au(CN)_2]^- + e$	-0,54
$[AuS]^-$	39,9	$Au + S^{2-} \rightleftharpoons [AuS]^- + e$	-0,47
$[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$	29,4	$Au + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons [Au(S_2O_3)_2]^{3-} + e$	+0,15
$[Au[CS(NH_2)_2]_2]^+$	25,5	$Au + 2CS(NH_2)_2 \rightleftharpoons [Au[CS(NH_2)_2]_2]^+ + e$	+0,38
$[AuI_2]^-$	22,1	$Au + 2I^- \rightleftharpoons [AuI_2]^- + e$	+0,58
Степень окисления золота (3+)			
—	—	$Au \rightleftharpoons Au^{3+} + 3e$	+1,58
$[AuBr_4]^-$	36,9	$Au + 4Br^- \rightleftharpoons [AuBr_4]^- + 3e$	+0,86
$[AuCl_4]^-$	29,5	$Au + 4Cl^- \rightleftharpoons [AuCl_4]^- + 3e$	+1,00

Значения потенциалов золота при образовании некоторых комплексов даны в табл. 4.

§ 2. Кинетика процесса цианирования

Взаимодействие благородных металлов с цианистыми растворами протекает на границе раздела двух фаз — твердой и жидкой. Поэтому процесс цианирования является типичным гетерогенным процессом, и скорость его должна подчиняться закономерностям, общим для всех гетерогенных процессов.

Гетерогенные процессы отличаются от гомогенных тем, что они проходят не во всем объеме системы, а на определенных ее участках, например, на границе раздела фаз. Поэтому для непрерывного протекания реакции необходим непрерывный подвод реагирующих веществ к этим участкам и отвод от них продуктов реакции. Этим объясняется сложность гетерогенных процессов, состоящих из нескольких последовательных стадий и помимо собственно химической реакции включающих в себя также стадии диффузии исходных реагентов и конечных продуктов. Совокупность всех стадий, из которых складывается гетерогенный процесс в целом, называется механизмом этого процесса.

Из учения о химической кинетике известно, что скорость наиболее медленной стадии определяет скорость всего процесса. Поэтому выяс-

нение механизма процесса и его самой медленной стадии является хотя и трудной, но весьма важной задачей изучения кинетики любого процесса.

Если самая медленная стадия гетерогенного процесса — собственно химическая реакция, то скорость всего процесса определяется исключительно скоростью этой химической реакции. В этом случае принято говорить, что процесс протекает в кинетической области. К гетерогенным процессам, протекающим в кинетической области, могут быть применены кинетические уравнения гомогенных реакций с тем лишь отличием, что действующей станет не объемная концентрация, а поверхностная.

Если же скорость диффузии значительно меньше скорости химической реакции, то определяющим этапом будет диффузия, и процесс протекает в диффузионной области. Скорость всего процесса при этом определяется законами диффузии. И, наконец, если скорости диффузии и химической реакции соизмеримы, то процесс протекает в смешанной области, и скорость его определяется как законами диффузии, так и законами химической кинетики.

Следует, однако, помнить, что когда мы говорим о различиях в скоростях диффузии и химической реакции, характеризуя одну из них как быструю, а другую как медленную, это не означает реального неравенства скоростей этих стадий во время протекания данного процесса. В действительности по условиям материального баланса в стационарно протекающем процессе скорости диффузии и химической реакции равны, и словами «быстрый» и «медленный» мы характеризуем только потенциальные возможности этих стадий. Так, при быстрой диффузии и медленной химической реакции у поверхности растворяющегося твердого тела устанавливается такое состояние, при котором диффузия могла бы протекать быстрее, но медленная химическая реакция этому препятствует.

Представим себе частицу золота (или серебра), помещенную в цианистый раствор, находящийся в контакте с газообразным кислородом или воздухом. В результате химического взаимодействия, протекающего на поверхности металла, будут расходоваться ионы цианида и молекулы кислорода и, следовательно, их концентрация в близлежащих к поверхности золота слоях жидкости будет понижаться. Возникающая разность концентраций реагентов вблизи поверхности твердого тела и в толще раствора приведет к возникновению диффузионного потока ионов CN^- и молекул кислорода из объема раствора к поверхности золотины. По мере обеднения раствора кислородом новые его порции будут переходить из газообразной фазы в жидкую, восполняя таким образом его убыль.

Эти рассуждения показывают, что процесс растворения золота в цианистом растворе состоит по меньшей мере из четырех стадий:

- 1) абсорбции (растворения) кислорода цианистым раствором;
- 2) переноса ионов CN^- и молекул кислорода из объема раствора к поверхности металла;
- 3) собственно химической реакции на поверхности металла;
- 4) переноса растворимых продуктов реакции (ионов $[Au(CN)_2]^-$, OH^- и молекул H_2O_2) от поверхности металла в объем раствора.

Каждая из этих стадий характеризуется своей индивидуальной скоростью, и любая из них в общем случае может оказаться самой медленной (лимитирующей) и определять поэтому общую скорость процесса в целом.

Во многих процессах выщелачивания самой медленной стадией является перенос реагента из объема раствора к поверхности твердого

тела. Известно, что частицы растворенного в жидкости вещества при ее движении переносятся от точки к точке двояким образом. Во-первых, при разности концентраций возникает молекулярная диффузия и появляется направленный поток вещества из области большей концентрации в область меньшей. Во-вторых, вследствие движения жидкости (конвекции) частицы растворенного вещества увлекаются потоками жидкости и переносятся вместе с ними. Совокупность этих процессов называется конвективной диффузией.

Скорость молекулярной диффузии гораздо ниже скорости переноса вещества за счет движения жидкости, поэтому даже при небольшой скорости течения жидкости скорости течения вещества, обусловленный этим движением, будет преобладать над переносом молекулярной диффузией, и лишь при очень малой скорости движения жидкости основную роль начинает играть молекулярная диффузия.

Из гидродинамики известно, что скорость жидкости, обтекающей твердую поверхность, в непосредственной близости от нее равна нулю, а далее постепенно возрастает и достигает величины, свойственной самому потоку.

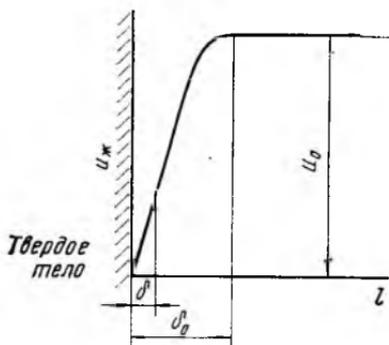


Рис. 23. Изменение скорости $u_{жк}$ движения жидкости вблизи поверхности твердого тела

На рис. 23 показано распределение скоростей движения жидкости вблизи поверхности твердого тела.

За пределами пограничного слоя толщиной δ_0 скорость потока всюду одинакова и имеет величину u_0 . На

расстоянии, меньшем, чем δ_0 , скорость движения жидкости снижается, но остается все же достаточно большой, и перенос вещества осуществляется так же, как и в объеме раствора, главным образом, за счет движения жидкости. И только в непосредственной близости от твердой поверхности находится тонкий слой толщиной δ , в котором преобладающая доля вещества переносится молекулярной диффузией. Таким образом, основное сопротивление переносу растворенного вещества оказывает не весь пограничный слой, а только его небольшая часть толщиной δ , так называемый диффузионный слой. В этом слое происходит основное изменение концентрации диффундирующего вещества. Толщина его тем меньше, чем больше скорость движения жидкости относительно твердого тела и чем меньше коэффициент диффузии и вязкость раствора. В общем случае толщина диффузионного слоя не одинакова в различных точках поверхности, что обусловлено различием в скоростях движения жидкости в различных точках. Так как величина δ зависит от коэффициента диффузии вещества, то при одновременной диффузии нескольких веществ для каждого из них характерна своя толщина диффузионного слоя. С практической точки зрения наиболее важной является зависимость δ от интенсивности перемешивания (скорости движения жидкости относительно твердого тела).

Согласно первому закону Фика количество вещества, прошедшее в результате молекулярной диффузии через плоскую поверхность, пропорционально величине этой поверхности, продолжительности диффузии и градиенту концентрации по нормали к поверхности:

$$dm = -DS \tau (dC/dx), \quad (53)$$

где dm — количество продиффундировавшего реагента, моль; D — коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$; S — площадь, см^2 ; dC/dx — градиент концентрации, моль/ см^4 . Отсюда скорость диффузии (поток реагента в единицу времени через единицу поверхности) равна

$$j = (dm/Sd\tau) = -D (dC/dx), \quad (54)$$

где j — скорость диффузии, моль/ $(\text{см}^2 \cdot \text{с})$.

Так как концентрация вещества уменьшается по направлению диффузионного потока, то градиент концентрации имеет отрицательное значение.

Обозначим концентрацию реагента на поверхности твердого тела $C_{\text{п}}$, а концентрацию в объеме раствора — через C_0 . Очевидно, что вследствие протекания химической реакции $C_{\text{п}} < C_0$. В первом приближении можно считать, что изменение концентрации в пределах диффузионного

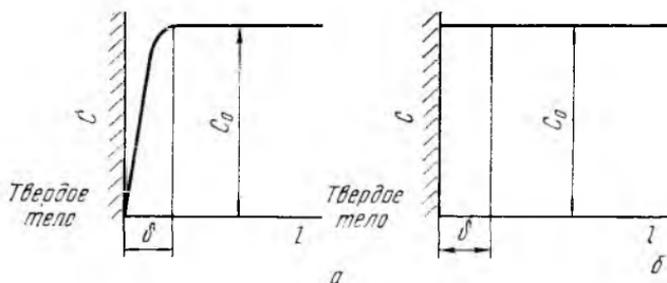


Рис. 24. Распределение концентрации C реагента на расстоянии l от поверхности твердого тела в диффузионном (а) и кинетическом (б) режимах

слоя носит линейный характер. Поэтому величину dC/dx можно заменить примерно равной ей $\Delta C/\delta$, где $\Delta C = C_{\text{п}} - C_0$. Тогда уравнение (54) примет вид:

$$j = -D (C_{\text{п}} - C_0)/\delta. \quad (55)$$

Если скорость химической реакции во много раз больше скорости диффузии реагента, то каждый приближающийся к поверхности твердого тела ион (или молекула) реагента немедленно вступит в химическую реакцию, и концентрация этих ионов у поверхности твердого тела будет намного меньше, чем в объеме раствора, т. е. $C_{\text{п}} \ll C_0$. Характер изменения концентрации реагента вблизи поверхности твердого тела в этом случае примет вид, показанный на рис. 24, а. Пренебрегая в уравнении (55) значением $C_{\text{п}}$ по сравнению с C_0 , получим:

$$j = (D/\delta) C_0. \quad (56)$$

Это уравнение показывает, что при протекании процесса в диффузионной области скорость диффузии реагента к поверхности выщелачиваемого вещества, а, следовательно, и скорость всего процесса выщелачивания возрастает с ростом интенсивности перемешивания (уменьшается величина δ) и концентрации реагента (первый порядок по концентрации реагента).

Иной тип диффузионного контроля может образоваться, если скорость процесса выщелачивания ограничена диффузией растворимого

продукта реакции от поверхности твердого тела в объем раствора. Скорость отвода продукта реакции равна:

$$j = \frac{dm}{Sd\tau} = \frac{D}{\delta} (C_{\text{н}} - C_0). \quad (57)$$

Здесь все символы имеют те же значения, что и в уравнениях (53) — (56), но относятся не к исходному реагенту, а к продукту реакции. Видно, что скорость выщелачивания в этом случае также возрастает с увеличением интенсивности перемешивания. Кроме того, она возрастает с повышением концентрации продукта реакции на границе твердое тело — жидкость, достигая максимума при концентрации, соответствующей пределу растворимости. Как было показано выше, константы равновесия реакций (38) — (39) растворения золота и серебра в цианистом растворе имеют очень большие значения. В случае таких практически необратимых химических реакций диффузия продуктов реакций в объем раствора обычно протекает достаточно быстро и не лимитирует скорость процесса выщелачивания.

Так как в процессе цианирования участвует кислород, необходимо учитывать особенности кинетики абсорбции его раствором. Абсорбцию раствором можно рассматривать как диффузионный процесс, протекающий в тонкой пограничной пленке жидкости, непосредственно соприкасающейся с газом. Если считать, что на поверхности раздела жидкой и газообразной фаз жидкость насыщена газом, то скорость абсорбции газа, отнесенная к единице поверхности твердой фазы, будет равна:

$$j = \frac{dm}{d\tau} \cdot \frac{1}{S_{\text{ТВ}}} = D \frac{C_{\text{н}} - C_0}{\delta} \frac{S_{\text{Г}}}{S_{\text{ТВ}}}, \quad (58)$$

где j — скорость абсорбции газа, моль/(см²·с); $\frac{dm}{d\tau}$ — количество газа,

абсорбируемого в единицу времени, моль/с; D — коэффициент диффузии газа в растворе, см²/с; $C_{\text{н}}$ — концентрация газа в насыщенном растворе, моль/см³; C_0 — концентрация растворенного газа в объеме раствора, моль/см³; δ — толщина диффузионного слоя раствора у границы раствор—газ, см; $S_{\text{Г}}$ — поверхность раздела раствор—газ, см²; $S_{\text{ТВ}}$ — поверхность твердой фазы, см².

Растворимость малорастворимых газов $C_{\text{н}}$ по закону Генри определяется парциальным давлением p газа над раствором:

$$C_{\text{н}} = p/K_{\text{Г}}, \quad (59)$$

где $K_{\text{Г}}$ — константа Генри. Подставив (59) в (58), получим:

$$j = D \frac{\frac{1}{K_{\text{Г}}} p - C_0}{\delta} \cdot \frac{S_{\text{Г}}}{S_{\text{ТВ}}}. \quad (60)$$

Если скорость выщелачивания ограничена скоростью абсорбции газа, то $C_0 \ll \frac{1}{K_{\text{Г}}} p$, и уравнение (60) принимает вид:

$$j = \frac{D}{\delta} \frac{1}{K_{\text{Г}}} p \frac{S_{\text{Г}}}{S_{\text{ТВ}}}, \quad (61)$$

т. е. скорость выщелачивания в этом случае прямо пропорциональна парциальному давлению газа над раствором и поверхности контакта

газа и раствора. Закономерности кинетики абсорбции довольно сложны. Величины S_r и δ зависят от многих факторов, в том числе конструктивных особенностей аппаратов для выщелачивания и аэрирующих устройств. Не останавливаясь подробно на этом вопросе, отметим лишь, что на практике абсорбция кислорода цианистым раствором обычно не лимитирует скорость выщелачивания, что достигается применением специальных аэрирующих устройств, интенсивно насыщающих раствор кислородом.

При отсутствии диффузионных торможений процесс выщелачивания может лимитироваться скоростью химической реакции, протекающей на поверхности твердого тела. Химическая реакция, являясь одной из стадий гетерогенного процесса, сама в свою очередь протекает через определенные стадии и, следовательно имеет свой собственный механизм. Механизмы химических реакций отличаются большим разнообразием.

Очевидно, что для реакций, протекающих на границе раздела фаз, количества прореагировавшего в единицу времени реагента и образовавшегося продукта реакции пропорциональны поверхности раздела фаз. В общем случае скорость химической реакции, протекающей при выщелачивании на границе твердого тела и раствора, может быть описана кинетическим уравнением:

$$j = (dm/dt) \cdot (1/S) = kC_n \quad (62)$$

где dm/dt — количество прореагировавшего в единицу времени реагента, моль/с; S — поверхность, на которой протекает реакция, см^2 ; k — константа скорости реакции; C_n — концентрация реагента в слое жидкости, непосредственно прилегающем к поверхности твердого тела, моль/см³; n — порядок реакции.

При протекании процесса в кинетической области медленно идущая химическая реакция не успевает «убирать» ионы (или молекулы) реагента, доставляемые к поверхности твердого тела диффузией. Поэтому концентрации реагента у поверхности твердого тела и в объеме раствора примерно одинаковы: $C_n \approx C_0$ (рис. 24, б).

С учетом этого для скорости процесса в кинетической области получим:

$$j = kC_0^n \quad (63)$$

В уравнение (63) величина δ не входит, т. е. скорость растворения в кинетической области не зависит от условий перемешивания. Видно также, что в кинетическом режиме по сравнению с диффузионным зависимость скорости процесса от концентрации реагента имеет более сложный характер и определяется порядком химической реакции. И только в частном случае при $n=1$ зависимости скорости от концентрации реагента та же, что и при диффузионном контроле.

Скорость процесса выщелачивания выражают обычно через скорость расходования одного из реагентов — участников реакции (как это видно из уравнений (56), (60), (63)) или через скорость перехода в раствор одного из продуктов реакции (чаще всего, ценного компонента). Очевидно, что между численными значениями скоростей, выраженных разными способами, существуют простые соотношения, определяемые стехиометрией протекающей реакции. Так, для процесса растворения золота в цианистом растворе по реакции (40) имеем: $j_{Au} = 1/2 j_{CN^-} = 2j_{O_2}$.

При экспериментальном исследовании кинетики того или иного гетерогенного процесса весьма важно бывает установить, протекает ли процесс в данных условиях в кинетическом режиме или диффузионном.

Чтобы это сделать, необходимо располагать объективными критериями, которые позволяли бы на основании экспериментальных данных судить о характере стадии, контролирующей скорость всего процесса. Наиболее надежным критерием может служить влияние условий перемешивания на скорость процесса. Так, увеличение скорости процесса с повышением интенсивности перемешивания свидетельствует о том, что процесс протекает в диффузионной области. Напротив, независимость скорости от условий перемешивания указывает на кинетический режим процесса.

Другим критерием протекания гетерогенного процесса в диффузионной или кинетической области может служить характер изменения скорости процесса от температуры. Скорость химической реакции растет с повышением температуры гораздо быстрее скорости диффузии.

Количественное влияние температуры на скорость химической реакции выражается уравнением Аррениуса:

$$k = k_0 \exp(-E/RT), \quad (64)$$

где k — константа скорости химической реакции; E — энергия активации химической реакции, Дж/моль; R — универсальная газовая постоянная, $R=8,31$ Дж/(моль/К); T — абсолютная температура, К; k_0 — константа.

Как следует из уравнения (64), скорость реакции изменяется с температурой тем сильнее, чем больше значение E . Для большинства химических реакций, протекающих на границе твердое тело — раствор, энергия активации превышает 35—40 кДж/моль.

Подставив уравнение (64) в (63), получим зависимость скорости процесса в кинетической области от температуры:

$$j = A \exp(-E/RT), \quad \text{где } A = k_0 C^n. \quad (65)$$

Скорость диффузионных процессов также возрастает с температурой. Это обусловлено тем, что с повышением температуры уменьшается толщина диффузионного слоя δ (вследствие уменьшения кинематической вязкости раствора) и возрастает коэффициент диффузии D . Можно принять, что влияние температуры на скорость диффузии также имеет экспоненциальный характер и описывается уравнением аналогичным (65). Но поскольку кинематическая вязкость раствора и коэффициент диффузии относительно мало изменяются с температурой, величина кажущейся энергии активации диффузионных процессов имеет небольшое значение, порядка 8—20 кДж/моль.

Прологарифмировав уравнение (65), получим:

$$\lg j = \lg A - (E/2,3RT). \quad (66)$$

Для определения E экспериментально измеряют скорость процесса при нескольких отличающихся температурах (и прочих одинаковых условиях), строят график в координатах $\lg j - (1/T)$ и рассчитывают E , учитывая, что в соответствии с уравнением (66) тангенс угла наклона полученной прямой линии к оси абсцисс равен $-(E/2,3RT)$.

Наряду с характером зависимости скорости процесса от условий перемешивания, значение кажущейся энергии активации E является другим широко применяемым критерием для установления самой медленной стадии процесса. При этом исходят из того, что небольшие значения E (8—20 кДж/моль) указывают на протекание процесса в диффузионной области; $E > 35$ —40 кДж/моль (обычно равная 40—200 кДж/моль) свидетельствует о кинетическом режиме; промежуточным значениям E соответствует смешанная область. Естественно, что наиболее

достоверные сведения о характере контролирующей стадии можно получить, если оба критерия использовать совместно.

Поскольку скорость химической реакции растет с повышением температуры гораздо быстрее скорости диффузии, режим процесса из кинетического при низких температурах может превратиться в смешанный при более высоких температурах и, наконец, в диффузионный. При одной и той же температуре усиление перемешивания может привести к переходу процесса из диффузионной области в кинетическую.

При экспериментальном исследовании кинетики процессов выщелачивания одной из основных задач обычно бывает установление характера контролирующей стадии. Методика этих исследований может быть различной, но во всех случаях должна обеспечивать выявление зависимости скорости растворения от основных параметров процесса (интенсивности перемешивания, температуры, концентрации реагентов). Выщелачиваемый материал используют в виде порошка или тела правильной геометрической формы (пластины, диска, цилиндра и т. д.).

При работе с порошками начальная поверхность выщелачиваемого компонента обычно неизвестна. К тому же по ходу выщелачивания она уменьшается, в результате чего кинетические кривые, показывающие зависимость количества вещества, перешедшего в раствор, от продолжительности растворения, имеют криволинейный характер. Все это затрудняет обработку экспериментальных данных, так как скорость процесса j в каждый момент времени остается неизвестной. Правда, не всегда необходимо знать численную величину j . Так, характер зависимости скорости процесса от условий перемешивания и определение кажущейся энергии активации, т. е. выяснение характера лимитирующей стадии, часто можно установить на основании лишь кинетических кривых. Тем не менее, возможность определения j иногда весьма полезна.

На рис. 25 изображена установка для изучения кинетики цианирования. Образец растворяемого металла 1 (золото, серебро) имеющий форму диска, запрессован в обойму 2 из какого-либо инертного материала (например, пластмассы), так что открытой остается только нижняя поверхность диска. Обойму с диском укрепляют на вращающемся валу 3 и помещают в сосуд 4 с цианистым раствором. Необходимый для растворения кислород подают по стеклянной трубке 5, нижний конец которой изогнут в виде кольца и имеет отверстия для выхода пузырьков газа. Если нужны исследования при давлении кислорода выше атмосферного, то реакционный сосуд накрывают герметичной крышкой 6, а кислород подают через отверстие в крышке непосредственно в газовое пространство над поверхностью раствора. О количестве перешедшего в раствор металла судят по анализу проб раствора, отбираемых через определенные промежутки времени через трубку 7.

Вращающийся диск как поверхность реакции отличается от других поверхностей реакции в движущейся жидкости (плоских, цилиндрических, шарообразных и т. д.) важной особенностью, обусловленной ха-

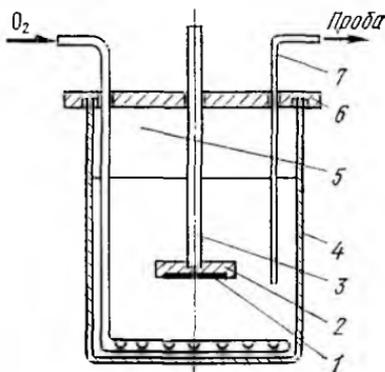
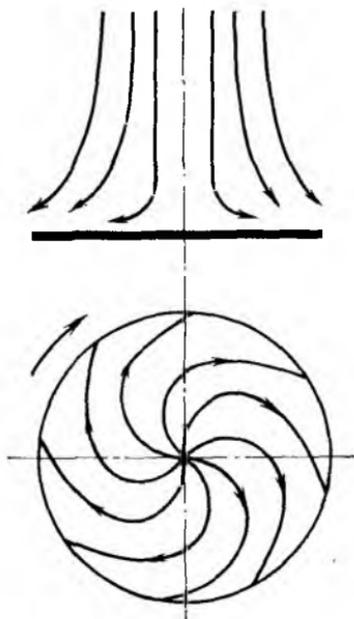


Рис. 25. Установка для изучения кинетики цианирования

рактором движения жидкости у поверхности диска. При вращении диска прилегающий к нему тонкий слой жидкости приобретает вращательное движение с угловой скоростью, близкой к угловой скорости диска. Одновременно под действием центробежной силы жидкость приобретает также и радиальную скорость (от оси диска к периферии). В результате этого у поверхности диска жидкость перемещается от его центра к краям, а на ее место вдоль оси вращения поступают новые объемы жидкости (рис. 26). Как показывают гидродинамические расчеты, в результате сложения вращательной, радиальной и осевой скоростей общая скорость движения жидкости относительно поверхности диска одинакова во всех точках, расположенных на равных расстояниях от его поверхности.



Поэтому толщина пограничного слоя, а вместе с ней и толщина диффузионного слоя для вращающегося диска имеют постоянные значения по всей его поверхности. Следовательно, условия подвода вещества к любой точке диска независимо от расстояния ее до оси вращения совершенно одинаковы. Иными словами поверхность диска является равнодоступной.

Скорость растворения диска одинакова во всех его точках. Для поверхностей других типов толщина диффузионного слоя, а следовательно, и величина диффузионного потока меняются от точки к точке. Это

Рис. 26. Характер движения жидкости вблизи вращающегося диска

затрудняет получение воспроизводимых результатов, так как найденная экспериментально скорость растворения при диффузионном контроле зависит от формы и размеров образца.

Для вращающегося диска толщина диффузионного слоя определяется выражением, см:

$$\delta = 1,61 D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2}, \quad (67)$$

где ν — кинематическая вязкость жидкости, $\text{см}^2/\text{с}$; ω — угловая скорость, с^{-1} .

Тогда в соответствии с уравнением (67) и с учетом $\omega = (2\pi/60)n$, (где n — частота вращения диска, об/мин), выразим скорость растворения диска (поток реагента к поверхности диска) в диффузионном режиме:

$$j = \frac{D}{\delta} C_0 = 0,20 D^{2/3} \nu^{-1/6} n^{1/2} C_0. \quad (68)$$

Уравнение (68) позволяет, не прибегая к эксперименту, рассчитать скорость растворения диска при протекании процесса в диффузионной области. При этом прямую пропорциональность между j и \sqrt{t} можно рассматривать как признак диффузионного режима.

Выражения (67) и (68) справедливы только при условии ламинарного течения жидкости около диска ($Re = (\omega R^2/\nu) < 10^4 - 10^5$, где R — радиус диска, см).

Кинетику цианирования исследовали многие ученые как в СССР, так и за рубежом. К числу первых работ в этом направлении следует отнести исследования И. Н. Плаксииа (1937 г.), который изучил и правильно истолковал основные закономерности растворения благородных металлов в цианистых растворах. Значительный вклад в понимание механизма цианирования внесли работы И. А. Каковского с сотрудниками.

Рассмотрим кинетику цианирования, используя изложенные выше положения.

И. А. Каковский и Ю. Б. Холманских (1959 г.), применив методику вращающегося диска, подробно рассмотрели зависимость скоро-



Рис. 27. Кинетические кривые растворения серебра ($t=25^\circ\text{C}$, $n=1100$ об/мин) при $C_{\text{KCN}} \cdot 10^6$ моль $\cdot \text{см}^{-3}$:

1 — 3,85; 2 — 5,00; 3 — 7,70; 4 — 9,24; 5 — 11,55; 6 — 15,40

Рис. 28. Зависимость скорости растворения серебра ($t=25^\circ\text{C}$, $n=1100$ об/мин) от концентрации цианида при парциальном давлении кислорода, МПа:

1 — 0,021; 2 — 0,101

сти растворения серебра от различных переменных факторов — концентрации цианида и кислорода, интенсивности перемешивания и температуры.

Так как величина поверхности диска сохранялась в ходе опыта практически постоянной и была известна ($R = 2$ см), а изменение концентрации цианида было пренеб-

режимо мало, кинетические кривые имели прямолинейный вид (рис. 27). Это позволяло рассчитать скорость растворения как

$$j = G/\pi R^2 \tau,$$

где G — количество перешедшего в раствор серебра, моль; R — радиус диска, см; τ — продолжительность растворения, с.

На рис. 28 изображена зависимость скорости перехода в раствор серебра от концентрации цианида и парциального давления кислорода над раствором (25 °С, $n=1100$ об/мин). Как видно из этих результатов, скорость растворения серебра зависит от концентрации цианида только в области низких концентраций цианистого раствора. Повышение концентрации цианида выше некоторой предельной величины практически не изменяет скорость растворения¹.

Зависимость скорости растворения от парциального давления кислорода над раствором, а следовательно и от концентрации кислорода в растворе носит иной характер: при низких концентрациях цианида скорость растворения не зависит от парциального давления (начальные участки кривых 1 и 2 на рис. 28 практически совпадают) и возрастает с его повышением в области высоких концентраций цианида.

Чтобы разобраться в этом, рассмотрим также зависимость скорости растворения серебра от частоты вращения диска и температуры. Экспериментальные измерения показывают, что скорость растворения пропорциональна корню квадратному из числа оборотов диска (рис. 29). В соответствии с уравнением (68), справедливым для условий диффузионного контроля, это обстоятельство свидетельствует о том, что скорость перехода серебра в раствор ограничивается скоростью диффузии. При низких концентрациях цианида зависимость скорости растворения от температуры подчиняется уравнению (66) и характеризуется величиной энергии активации около 14,7 кДж/моль (рис. 30). Для области высоких концентраций эта величина еще меньше (примерно 3,8 кДж/моль). Таким образом, эти результаты однозначно показывают, что самой медленной стадией процесса растворения серебра является диффузия.

¹ Незначительное понижение скорости растворения серебра (и золота) в области высоких концентраций цианида до сих пор не нашло аргументированного объяснения и в дальнейшем не учитывается.

Зная теперь общий диффузионный характер процесса и учитывая стехиометрию реакции (41) растворения серебра, можно написать:

$$j_{Ag} = 1/2 j_{CN^-} = 1/2 \frac{D_{CN^-}}{\delta_{CN^-}} (C_{oCN^-} - C_{пCN^-}); \quad (69)$$

$$j_{Ag} = 4 j_{O_2} = 4 \frac{D_{O_2}}{\delta_{O_2}} (C_{oO_2} - C_{пO_2}). \quad (70)$$

Анализ этих уравнений позволяет объяснить экспериментальные результаты.

Пусть концентрация цианида в растворе гораздо меньше концентрации кислорода ($C_{oCN^-} \ll C_{oO_2}$). Очевидно, что в этих условиях скорость растворения будет контролироваться медленно протекающей диффузией ионов CN^- . По

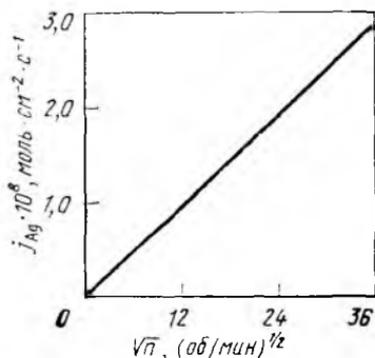


Рис. 29. Зависимость скорости растворения серебра от скорости вращения диска ($C_{o,CN^-} = 8,8 \cdot 10^{-6}$ моль \cdot см⁻³, $t = 25^\circ C$, парциальное давление кислорода 0,021 МПа)

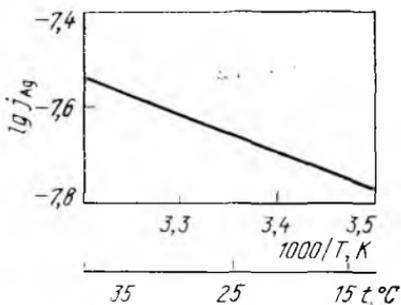


Рис. 30. Зависимость скорости растворения серебра при низких концентрациях цианида от температуры ($C_{o,CN^-} = 7,7 \cdot 10^{-6}$ моль/см³, $n = 1100$ об/мин, парциальное давление кислорода 0,101 МПа)

мере поступления к поверхности металла ионы CN^- сразу же вступают в реакцию, и концентрация их на поверхности станет намного ниже, чем в объеме раствора. Напротив, концентрация кислорода на поверхности металла приблизится к концентрации его в объеме раствора, так как диффузия этого реагента протекает быстро. Скорость растворения будет определяться уравнением (69), которое с учетом того, что $C_{пCN^-} \ll C_{oCN^-}$, примет вид:

$$j_{Ag} = 1/2 j_{CN^-} = 1/2 \frac{D_{CN^-}}{\delta_{CN^-}} C_{oCN^-}. \quad (71)$$

В соответствии с этим уравнением при низких концентрациях цианида скорость растворения должна быть прямо пропорциональна концентрации ионов CN^- и не зависеть от концентрации кислорода. Оба вывода хорошо согласуются с экспериментальными результатами.

В области повышенных концентраций цианида ($C_{\text{о CN}^-} \gg C_{\text{о O}_2}$) скорость процесса будет контролироваться диффузией кислорода. Концентрация последнего на поверхности металла во много раз уменьшится по сравнению с концентрацией в объеме раствора. Вместе с тем, на поверхности появится избыток ионов цианида, и их концентрация здесь приблизится к концентрации в объеме раствора. Кинетика растворения в этих условиях описывается уравнением (70). Учитывая, что $C_{\text{л O}_2} \ll C_{\text{о O}_2}$ и по закону Генри растворимость кислорода прямо пропорциональна его парциальному давлению над раствором, получим:

$$j_{\text{лг}} = 4j_{\text{O}_2} = 4 \frac{D_{\text{O}_2}}{\delta_{\text{O}_2}} C_{\text{о O}_2} = 4 \frac{D_{\text{O}_2}}{\delta_{\text{O}_2}} \cdot \frac{1}{K_{\text{Г}}} p. \quad (72)$$

Уравнение (72) показывает, что в области повышенных концентраций цианида скорость растворения должна быть прямо пропорциональна парциальному давлению кислорода над раствором и не зависеть от концентрации цианида. Экспериментальные результаты хорошо соответствуют этим выводам. Как видно из рис. 28, при повышенных концентрациях цианида отношение ординат горизонтальных участков кривых 1 и 2 в пределах точности опытов равно отношению парциальных давлений кислорода, соответствующих этим кривым.

Таким образом, результаты изучения кинетики растворения серебра показывают, что в рассматриваемых условиях перемешивания процесс протекает в диффузионном режиме и в зависимости от концентрации цианида и кислорода контролируется либо диффузией ионов CN^- , либо диффузией молекул растворенного кислорода.

Следует отметить, что этот важный вывод позволяет объяснить различное влияние температуры на скорость растворения при низких и высоких концентрациях цианида. В последнем случае повышение температуры влияет двояко. С одной стороны, увеличение температуры приводит к возрастанию коэффициента диффузии и уменьшению толщины диффузионного слоя, но с другой — снижает растворимость и, следовательно, концентрацию кислорода в растворе¹

¹ Растворимость кислорода в разбавленных цианистых растворах можно принять равной растворимости в чистой воде.

Т а б л и ц а 5. Растворимость кислорода в воде. Общее давление газовой фазы, включая давление водяных паров, 0,101 МПа (1 атм).

Температура, °С	Растворимость кислорода			
	×10 ⁶ , моль/см ³	мг/л	×10 ⁶ , моль/см ³	мг/л
	Кислород (100 % O ₂)		Воздух (21 % O ₂)	
0	2,17	69,5	0,456	14,6
5	1,90	60,8	0,400	12,8
10	1,67	53,6	0,352	11,3
15	1,50	47,9	0,314	10,1
20	1,35	43,3	0,284	9,1
25	1,22	39,2	0,257	8,2
30	1,12	35,8	0,234	7,5
40	0,96	30,6	0,201	6,4
50	0,82	26,2	0,173	5,5
60	0,70	22,4	0,147	4,7
80	0,42	13,4	0,088	2,8
100	0	0	0	0

(табл. 5). Противоположное действие этих факторов в значительной мере нивелирует эффект температуры, и значение кажущейся энергии активации оказывается весьма низким.

Уравнение (71) описывает скорость растворения в области низких концентраций цианида, уравнение (72) — в области высоких концентраций. В первом приближении можно принять, что при концентрации цианида, соответствующей переходу процесса из области, где он контролируется диффузией цианида, в область, где лимитирующей стадией становится диффузия кислорода, справедливы оба уравнения. Тогда приравняв их правые части, получим:

$$1/2 (D_{\text{CN}^-} / \delta_{\text{CN}^-}) C_{\text{OCN}^-} = 4 (D_{\text{O}_2} / \delta_{\text{O}_2}) C_{\text{OO}_2},$$

откуда

$$(C_{\text{OCN}^-} / C_{\text{OO}_2}) = 8 (D_{\text{O}_2} / D_{\text{CN}^-}) (\delta_{\text{CN}^-} / \delta_{\text{O}_2}). \quad (73)$$

Уравнением (73) определяется оптимальное соотношение концентраций цианида и кислорода, обеспечивающее максимальную скорость растворения при фиксированной концентрации одного из реагентов. Повышение концентрации другого реагента ведет к увеличению скорости процесса только до тех пор, пока соотношение концентраций не достигнет значения, определяемого выражением (73); дальнейшее повышение концентрации не дает прироста скорости.

Из уравнения (67) нетрудно получить, что

$$(\delta_{\text{CN}^-} / \delta_{\text{O}_2}) = (D_{\text{CN}^-} / D_{\text{O}_2})^{1/3}. \quad (74)$$

Подставив это выражение в уравнение (73), получим:

$$(C_{\text{оCN}^-}/C_{\text{оO}_2}) = 8 (D_{\text{O}_2}/D_{\text{CN}^-})^{2,3}.$$

При 25°C $D_{\text{O}_2} \approx 2 \cdot 10^{-5}$ см²/с и $D_{\text{CN}^-} \approx 1,8 \cdot 10^{-5}$ см²/с;

$$\text{тогда } (C_{\text{оCN}^-}/C_{\text{оO}_2}) = 8 (2 \cdot 10^{-5}/1,8 \cdot 10^{-5})^{2,3} \approx 8,6. \quad (75)$$

Результаты экспериментов показывают (см. рис. 28), что перегиб на кривых зависимости скорости растворения серебра от концентрации цианида соответствует концентрации ионов CN⁻, равной $\sim 1,9 \cdot 10^{-6}$ моль/см³ в случае применения воздуха и $\sim 9,0 \cdot 10^{-6}$ моль/см³ в случае чистого кислорода. Учитывая, что концентрации кислорода в растворе (см. табл. 5) равны соответственно $0,257 \cdot 10^{-6}$ моль/см³ (для воздуха) и $1,22 \cdot 10^{-6}$ моль/см³ (для чистого кислорода), получим:

$$\frac{C_{\text{оCN}^-}}{C_{\text{оO}_2}} \approx \frac{1,9 \cdot 10^{-6}}{0,257 \cdot 10^{-6}} \approx \frac{9 \cdot 10^{-6}}{1,22 \cdot 10^{-6}} \approx 7,4,$$

что достаточно близко к теоретическому расчету.

Коротко рассмотрим кинетику растворения золота. При невысоких частотах вращения диска (до 150 об/мин) скорость растворения пропорциональна числу оборотов диска n в степени 0,5. Величины кажущейся энергии активации невелики (~ 15 и ~ 6 кДж, соответственно в области малых концентраций ионов CN⁻ и при повышенных концентрациях цианида). Зависимость скорости перехода золота в раствор от концентрации цианида и парциального давления кислорода (рис. 31) имеет тот же вид, что и для серебра. Следовательно, так же как и серебро, золото растворяется в диффузионном режиме, причем при низких концентрациях цианида скорость процесса контролируется доставкой ионов CN⁻, а при высоких концентрациях—молекул растворенного кислорода.

В соответствии со стехиометрической реакции (40) имеем:

$$j_{\text{Au}} = 1/2 j_{\text{CN}^-} = 2 j_{\text{O}_2}.$$

Оптимальное соотношение концентраций цианида и кислорода, обеспечивающее максимальную скорость растворения при данной концентрации одного из реагентов, найдем из равенства:

$$1/2 (D_{\text{CN}^-}/\delta_{\text{CN}^-}) C_{\text{оCN}^-} = 2 (D_{\text{O}_2}/\delta_{\text{O}_2}) C_{\text{оO}_2}.$$

С учетом уравнения (67) получаем:

$$\begin{aligned} (C_{\text{оCN}^-}/C_{\text{оO}_2}) &= 4 (D_{\text{O}_2}/D_{\text{CN}^-})^{2,3} = \\ &= 4 (2 \cdot 10^{-5}/1,8 \cdot 10^{-5})^{2,3} = 4,3. \end{aligned} \quad (76)$$

Расчет этого соотношения по приведенным на рис. 33 экспериментальным данным дает величину ~ 5 , что удовлетворительно совпадает с теорией и подтверждает справедливость сделанных выводов о механизме растворения.

При высоких скоростях вращения диска закономерности растворения золота иные. На рис. 32 показана экспериментально полученная зависимость $j_{\text{Au}}/C_{\text{O}_2\text{CN}}$ от скорости вращения диска при **небольшых** концентрациях ионов CN^- . Видно, что **прямолинейная** зависимость между $j_{\text{Au}}/C_{\text{O}_2\text{CN}}$ и $n^{1/2}$, свойственная диффузионному режиму процесса, имеет место лишь при $n < 150$ об/мин. При более высокой частоте

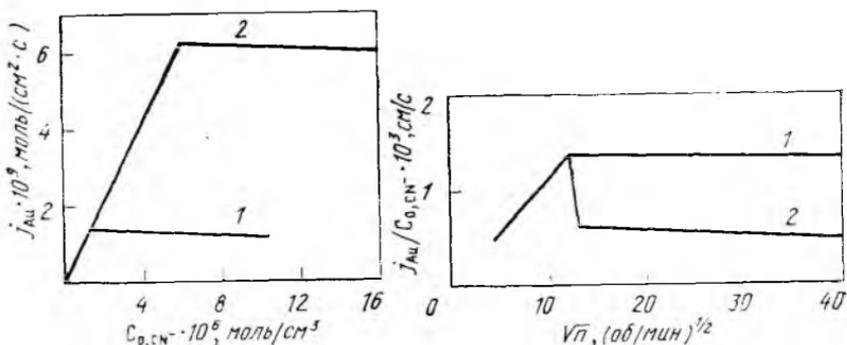


Рис. 31. Зависимость скорости растворения золота от концентрации KCN ($t = 25^\circ\text{C}$, $n = 100$ об/мин) при парциальном давлении кислорода, МПа:

1 — 0,021; 2 — 0,101

Рис. 32. Зависимость скорости растворения золота от скорости вращения диска при $t = 25^\circ\text{C}$ и парциальном давлении кислорода, МПа:

1 — 0,021; 2 — 0,101

вращения диска скорость растворения золота не зависит от n (кривая 1, рис. 32). При использовании чистого кислорода возрастание n ведет даже к снижению скорости растворения (кривая 2, рис. 32), т. е. к пассивированию поверхности золота. Эти данные свидетельствуют о том, что при $n > 150$ об/мин процесс растворения переходит в кинетическую область. Дополнительно это подтверждается также возрастанием кажущейся энергии активации процесса до ~ 59 кДж/моль, т. е. до значения, свойственного кинетическому режиму.

Явление пассивации золота известно уже давно, однако природа его до сих пор окончательно не установлена. Есть основания предполагать, что при чрезмерно высокой интен-

сивности перемешивания молекулы растворенного кислорода, адсорбируясь на золоте, вытесняют с его поверхности ионы CN^- , что тормозит растворение. Наблюдения показывают, что повышение концентрации цианида или введение в раствор небольших количеств поверхностно-активных веществ (спиртов, эфиров) способствует уменьшению пассивации золота (повышению скорости растворения), что объясняется, по-видимому, тем, что эти вещества вытесняют адсорбированный кислород, блокирующий поверхность металла.

С практической точки зрения наибольший интерес представляет диффузионный режим растворения благородных металлов, так как именно в таком режиме обычно протекает процесс цианирования золотосодержащего сырья. Как было показано выше, общие закономерности такого режима качественно вполне удовлетворительно согласуются с теорией диффузионных процессов. Однако в количественном отношении существуют некоторые противоречия.

В соответствии с теорией в диффузионном режиме золото и серебро при одинаковых условиях должны растворяться с одной и той же скоростью.

Для вращающегося диска эта скорость может быть вычислена по уравнению (68). Подставив в это уравнение значения $D_{CN} \approx 1,8 \cdot 10^{-5}$ см²/с и $\nu = 9 \cdot 10^{-3}$ см²/с, получим для случая, когда самой медленной стадией является диффузия цианида:

$$\begin{aligned} j_{CN^-} &= 2j_{Au} = 2j_{Ag} = 0,20 (1,8 \cdot 10^{-5})^{2/3} (9 \cdot 10^{-3})^{-1/6} n^{1/2} C_{oCN^-} = \\ &= 3,0 \cdot 10^{-4} n^{1/2} C_{oCN^-}. \end{aligned} \quad (77)$$

Отсюда:

$$j_{Au,Ag} / n^{1/2} C_{oCN^-} = 1,5 \cdot 10^{-4}.$$

Экспериментальные измерения, проведенные И. А. Каковским и Ю. Б. Холманских, дали несколько меньшие значения: $0,9 \cdot 10^{-4}$ и $1,1 \cdot 10^{-4}$ соответственно для серебра и золота. Наиболее вероятной причиной этого расхождения является образование на поверхности растворяющихся металлов пленки из простых цианидов и оксидов металлов, оказывающей дополнительное диффузионное сопротивление подводу реагентов. По-видимому, пленка на серебре имеет более плотную структуру, чем на золоте, вследствие чего скорость растворения золота несколько выше, чем серебра. Окончательный ответ на этот вопрос еще не найден.

§ 3. Электрохимическая природа растворения благородных металлов

До сих пор процесс растворения благородных металлов в цианистых растворах рассматривался нами как чисто химический, при котором существует один общий недифференцируемый процесс взаимодействия металла с молекулами растворенного кислорода и ионами цианида. Однако, согласно современным представлениям, этот процесс является электрохимическим и подчиняется общим закономерностям электрохимической коррозии металлов. В соответствии с этим растворение золота и серебра в цианистых растворах можно рассматривать как результат действия короткозамкнутого гальванического элемента, одним из электродов которого является частица золота, а другим — какой-либо электропроводный минерал, в который эта частица вкраплена.

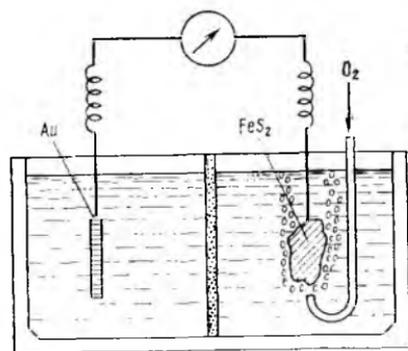


Рис. 33. Установка для электрохимического растворения золота в цианистом растворе

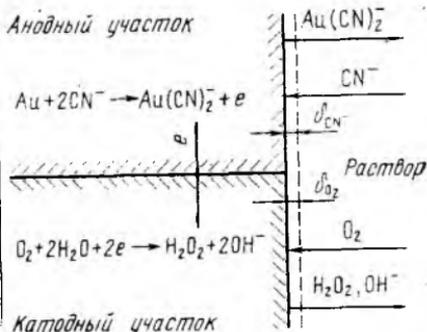


Рис. 34. Электрохимический механизм растворения золота в цианистом растворе

Возможность такого механизма растворения очень просто и наглядно показали Джулиан и Сمارт (1921 г.). В сосуд, разделенный на две части пористой перегородкой, налит раствор, содержащий ионы CN^- (рис. 33). В одно из отделений сосуда погружена золотая пластинка, в другое — кусок пирита, соединенные через гальванометр. В момент замыкания цепи стрелка гальванометра отклоняется от нуля, показывая прохождение тока во внешней цепи от золота к пириту. Однако уже после короткого промежутка времени ток в цепи начинает уменьшаться и скоро почти исчезает. Если теперь через раствор, в который погружен пирит, пропускать пузырьки воздуха или кислорода, то во внешней цепи элемента снова возникает ток, который будет протекать до тех пор, пока пропускается воздух.

Результаты этого опыта хорошо объясняют роль кислорода. На поверхности золотого электрода происходит освобождение электронов в результате протекающего здесь окисления золота с образованием комплексного аниона $\text{Au}(\text{CN})_2^-$. Для устойчивого течения процесса необходим деполяризатор, поглощающий эти электроны. В роли деполяризатора выступает кислород, восстанавливающийся на поверхности пирита до перекиси водорода.

По условиям данного опыта механизм растворения золота в таких условиях заведомо электрохимический, но это еще не доказывает, что и

в реальных условиях цинирования процесс растворения является также электрохимическим.

Основное отличие электрохимического механизма от чисто химического состоит в том, что общая реакция взаимодействия металла с реагентами при электрохимической коррозии разделяется на два в значительной мере самостоятельных процесса (рис. 34):

1) анодный процесс — переход металла в виде ионов в раствор с освобождением эквивалентного количества электронов;

2) катодный процесс — ассимиляция появившихся избыточных электронов каким-либо деполаризатором (в нашем случае — кислородом).

Возможность такого разделения общей реакции коррозии обусловлена электронной проводимостью у металла и ионной проводимостью у раствора. Это обстоятельство позволяет, кроме того, анодным и катодным процессам протекать также и территориально раздельно — на различных участках поверхности раздела металл — раствор. Пространственное разделение анодного и катодного процессов не обязательно, и в некоторых случаях оба они осуществляются на одной поверхности, чередуясь во времени. Однако в большинстве случаев территориальное разделение анодного и катодного процессов более выгодно в энергетическом отношении, так как каждый из них может локализоваться на тех участках, где их протекание по каким-либо причинам облегчено. Поэтому дифференциация поверхности металла на анодные и катодные участки — второе важное отличие электрохимического механизма коррозии от чисто химического. Разделение поверхности металла на анодные и катодные участки вызвано неоднородностью этой поверхности в электрохимическом отношении. Причины такой неоднородности могут быть самыми различными (электропроводные макро- или микровключения, неоднородные деформации и внутренние напряжения в металле и т. д.). Считается, что поверхность даже очень чистого металла все же неоднородна, так как в кристаллической решетке этого металла всегда есть дефекты.

Известно, что скорость электрохимического процесса зависит от потенциала поверхности, на которой этот процесс протекает. Смещение потенциала в положительную сторону ускоряет анодный процесс и тормозит катодный. Смещение потенциала в отрицательную сторону, наоборот, ускоряет катодный и тормозит анодный процесс. Поэтому существование определенной связи между скоростью процесса растворения и потенциалом металла является дополнительным признаком электрохимического механизма. Следует заметить, что даже при электрохимическом механизме процесса такая связь все же необязательна. Дело в том, что для протекания собственно электрохимической реакции (так же, как и химической) необходимым условием является диффузия реагентов к поверхности металла и диффузия продуктов реакции в объем раствора. Если скорость диффузии намного меньше скорости собственно электродного процесса, то общая скорость процесса будет подчиняться закономерностям диффузии, рассмотренным нами ранее. Если же скорость диффузии велика по сравнению со скоростью электродной реакции, то общая скорость процесса будет подчиняться законам электрохимической кинетики и, следовательно, зависеть от потенциала металла.

Рассмотрим работу коррозионного гальванического элемента, пользуясь методом поляризационных кривых. Пусть кривые 1 и 2 (рис. 35) показывают зависимость скоростей i анодного и катодного процессов от потенциалов электрода φ . Когда внешняя цепь элемента разомкнута, потенциалы электродов равны φ_1 и φ_2 , а э. д. с. элемента максимальна: $E_{\max} = \varphi_2 - \varphi_1$.

Если теперь замкнуть элемент на некоторое сопротивление, то разность потенциалов между электродами обусловит возникновение электрического тока. Перетекание электронов от электрода с потенциалом φ_2 к электроду с потенциалом φ_1 приведет к тому, что потенциал более положительного электрода станет менее положительным, а потенциал более отрицательного — менее отрицательным. Пусть, например, потенциалы примут значения φ'_1 и φ'_2 . Смещение потенциалов электродов от равновесного значения вызовет протекание электродных процессов. Очевидно, что сила тока на обоих электродах должна быть одинаковой. Если величины поверхности электродов одинаковы, то равенство сил токов означает одновременно равенство плотностей тока. На рис. 37 при потенциалах φ'_1 и φ'_2 ординаты, соответствующие плотности тока i'_a и i'_k равны.

В результате прохождения тока электродвижущая сила (э. д. с.) элемента уменьшится и станет равной $E = \varphi_2 - \varphi_1$.

При работе гальванического элемента э. д. с. его равна падению напряжения во внешней и внутренней цепях

$$E = \varphi'_2 - \varphi'_1 = i [R_1 + R_2],$$

где R_1, R_2 — сопротивления внешней и внутренней цепей.

В предельном случае, когда $R_1 + R_2 = 0$, т. е. при коротком замыкании элемента, э. д. с. его станет равна нулю, и плотность тока, а следовательно, и скорость электродных процессов достигнут максимально возможного в данных условиях значения. На рис. 37 такому состоянию соответствует потенциал обоих электродов, равный φ , и плотности токов $i_{a(\max)} = i_{k(\max)} = i_{\max}$. Практически такое равенство недостижимо, ибо невозможно построить элемент, у которого внешнее и внутреннее сопротивления были бы равны нулю. Поэтому в реальных условиях работы короткозамкнутого гальванического элемента максимально достижимая плотность тока всегда несколько ниже теоретической.

В рассмотренном примере мы считали, что скорость диффузии относительно велика, и скорость процесса в целом определялась медленной электрохимической реакцией. Но при больших плотностях тока скорость реакции настолько возрастает, что диффузия уже не может обеспечить подвод реагирующих веществ, и процесс вступает в диффузионную область.

Работа короткозамкнутого элемента в этом случае может быть представлена диаграммой, изображенной на рис. 36. Скорость собственно электродной реакции и процесса в целом ограничена здесь некоторым максимальным, так называемым предельным током $i_{\text{л}}$, значение которого обусловлено скоростью диффузии.

Кадрик и Келлог (1954 г.) использовали положения теории работы коррозионных гальванических элементов для объяснения основных особенностей кинетики растворения золота в цианистых растворах. Цель их работы состояла в том, чтобы доказать электрохимическую

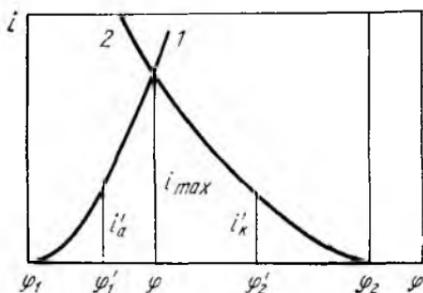


Рис. 35. Поляризационная диаграмма работы гальванического элемента

природу процесса цианирования и выявить стадию, контролирующую скорость растворения. Методика экспериментальных исследований предусматривала раздельное изучение скоростей анодного и катодного процессов и сопоставление этих результатов с результатами изучения скорости суммарной реакции. Схема установки, на которой проводили эти исследования, показана на рис. 37. В сосуд 14, закрытый крышкой 15, наливали щелочной раствор KCN известной концентрации и добавляли

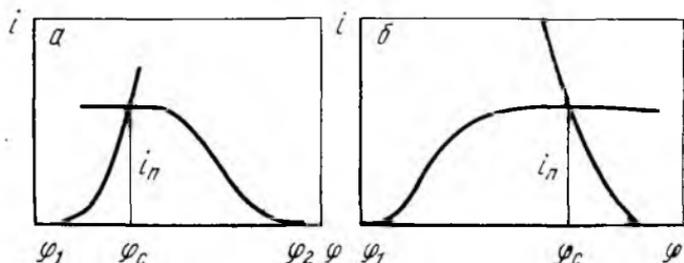


Рис. 36. Поляризационные диаграммы работы короткозамкнутого элемента при диффузионном контроле катодного (а) и анодного (б) процессов

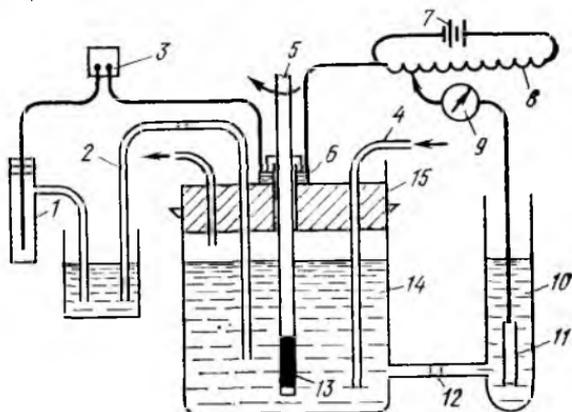


Рис. 37. Установка для изучения анодного и катодного процессов при растворении золота в цианистом растворе

небольшое количество KCl (0,5 %) для повышения электропроводности раствора. В качестве электрода использовали полоску золотой фольги 13, обернутую в виде цилиндра вокруг вала 5, который может вращаться с переменной скоростью. Поверхность золотого электрода 8 см². Ртутный затвор 6 позволял осуществлять вращение вала 5 без нарушения герметичности сосуда 14. Для поляризации золотого электрода 13 использовали аккумулятор 7, реостат 8 и вспомогательный электрод 11. Последний помещали в сосуд 10, отделенный от сосуда 14 пористой перегородкой 12. Для измерения силы тока служил гальванометр 9. Потенциал золотого электрода 13 измеряли с помощью потенциометра 3 относительно насыщенного каломельного электрода 1, соединенного электролитическим ключом 2 с сосудом 14. Электрический контакт золота

с аккумулятором и потенциометром осуществлялся через вал 5 и ртутный затвор 6. Для поддержания в растворе известной концентрации кислорода в сосуд 14 с помощью трубки 4 подавали газовую смесь с определенным соотношением азота и кислорода.

Анодную реакцию растворения золота исследовали в цианистых растворах известной концентрации при различных условиях диффузии (скорости вращения электрода) и различных температурах. Чтобы исключить влияние растворенного кислорода, в течение всего опыта через раствор пропускали пузырьки чистого азота. Поэтому единствен-

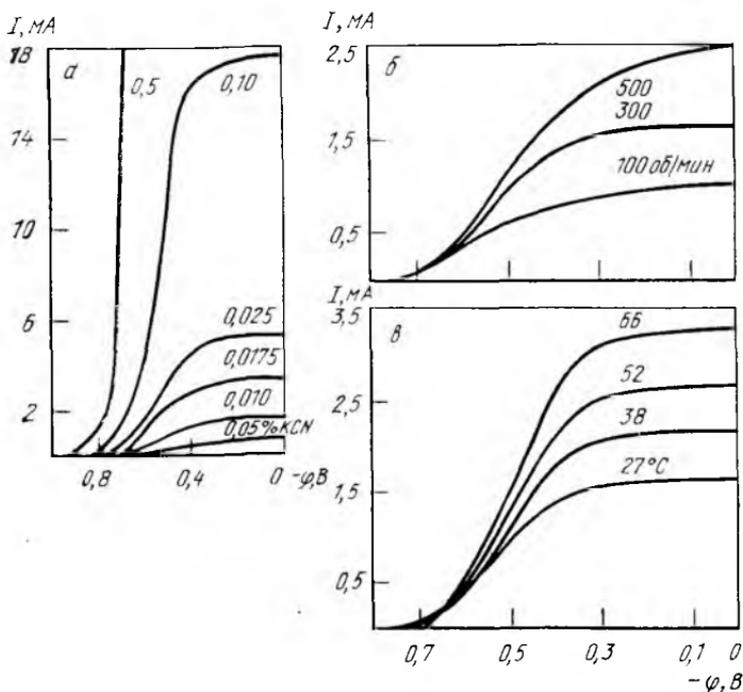


Рис. 38. Поляризационные кривые анодного растворения золота:

а — 27°C, 300 об/мин; б — 27°C, 0,01 % KCN; в — 0,01 % KCN, 300 об/мин

ным процессом, протекающим на золотом электроде, было электрохимическое растворение золота с образованием комплексных анионов: $\text{Au} + 2\text{CN}^- = \text{Au}(\text{CN})_2^- + e$. Меняя положение контакта реохорда 7, по гальванометру 11 измеряли ток I , а с помощью потенциометра 12 определяли потенциал золотого электрода 3 относительно насыщенного каломельного электрода 13.

Полученные поляризационные кривые¹ изображены на рис. 38. Видно, что при смещении потенциала в положительную сторону скорость растворения золота растет сначала быстро, затем, медленнее и достигает, наконец, некоторой предельной величины, зависящей от концент-

¹ Значения электродных потенциалов здесь и ниже приведены по отношению к насыщенному каломельному электроду при 27°C.

рации цианида, интенсивности перемешивания и температуры. Появление горизонтальных участков на этих кривых обусловлено, тем, что при высоких плотностях тока скорость собственно электрохимической реакции становится гораздо больше скорости диффузионного подвода ионов CN^- к поверхности золотого электрода. Доказательством этого могут служить следующие признаки, характерные для диффузионного режима:

1) при постоянных температуре и скорости вращения электрода значение предельного тока прямо пропорционально концентрации цианида (рис. 38, а);

2) при постоянных концентрации цианида и температуре значение предельного тока возрастает с увеличением частоты вращения электрода (рис. 38, б);

3) при постоянных концентрации цианида и интенсивности перемешивания значение предельного тока очень мало изменяется с температурой (рис. 38, в), возрастая примерно на 2,5 % при повышении температуры на один градус; такой температурный коэффициент соответствует энергии активации $\sim 15-17$ кДж/моль.

Эти результаты показывают, что в зависимости от условий эксперимента процесс анодного растворения золота может протекать либо по электрохимической, либо по диффузионной кинетике. В последнем случае процесс лимитируется стадией диффузии ионов CN^- к поверхности золота.

Для снятия катодных поляризационных кривых использовали раствор 0,5 %-ного KCl, не содержащий цианида, но насыщенный кислородом при заданном парциальном давлении. Поэтому единственным процессом, протекающим на золотом электроде, было электрохимическое восстановление кислорода: $\frac{1}{2}O_2 + H_2O = \frac{1}{2}H_2O_2 + OH^- - e$. Соответствующие поляризационные кривые показаны на рис. 39. Видно, что при значительном смещении потенциала золотого электрода в отрицательную сторону процесс восстановления кислорода смещается из области электрохимической кинетики в область диффузионной кинетики, где скорость катодной реакции контролируется скоростью диффузии молекул растворенного кислорода к поверхности электрода. Признаками диффузионного контроля являются следующие:

1) при постоянных температурах и частоте вращения электрода значение предельного тока прямо пропорционально парциальному давлению кислорода над раствором и, следовательно, концентрации кислорода в растворе (см. рис. 39, а);

2) при постоянных температуре и парциальном давлении кислорода над раствором предельный ток возрастает с увеличением частоты вращения электрода (см. рис. 39, б);

3) при постоянных давлении кислорода и частоте вращения электрода величина предельного тока увеличивается (см. рис. 39, в) примерно на 2,5 % при повышении температуры на один градус (при условии, что учитывается снижение растворимости кислорода с повышением температуры).

Следует заметить, что изменения температуры значительно меньше влияют на катодный предельный ток, чем на анодный. Это связано с понижением концентрации кислорода в растворе при повышении температуры.

Используя полученные кривые анодной и катодной поляризации, можно определить ожидаемую скорость и потенциал растворения золота при обычных условиях цианирования в присутствии кислорода (без поляризации от внешнего источника э. д. с.). Для этого необходимо совместить анодные и катодные кривые поляризации. Тогда ордината

точки пересечения этих кривых даст значение максимального тока, а абсцисса — потенциала золота, растворяющегося в присутствии ионов цианида и молекул растворенного кислорода. На рис. 40 в качестве примера показано совмещение поляризационных кривых, изображенных на рис. 38, а и 39, а.

По закону Фарадея скорость растворения золота

$$j = i/nF,$$

где j — скорость растворения золота, моль/(см²·с); i — плотность тока, А/см², $i = I/S$; I — сила тока, А; S — поверхность золотого электрода,

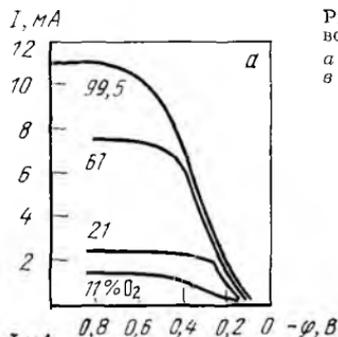
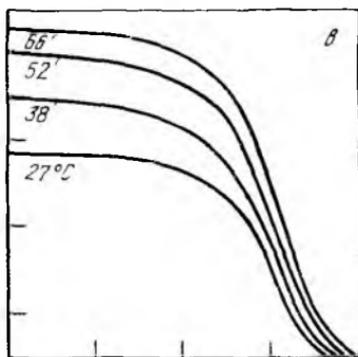
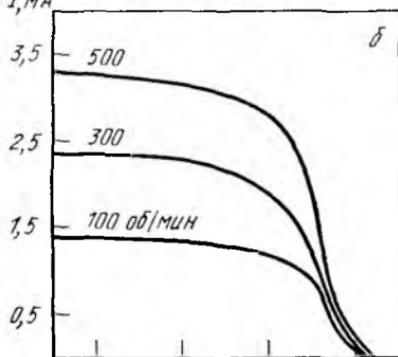


Рис. 39. Поляризационные кривые катодного восстановления кислорода на золоте:

а — 27 °С, 300 об/мин; б — 27 °С, 21 % O₂; в — 21 % O₂, 300 об/мин

I, mA 0,8 0,5 0,4 0,2 0 $-\varphi, \text{B}$



0,7 0,5 0,3 0,1 0

$-\varphi, \text{B}$

см²; F — число Фарадея, $F = 96500$ Кл/моль; n — число электронов, освобождающихся при окислении одного атома золота, $n = 1$.

Поэтому определив по совмещенной диаграмме величину максимального тока I и зная площадь электрода S , легко рассчитать скорость растворения золота.

Если, например, максимальный ток, найденный из пересечения поляризационных кривых, равен 2 мА, а площадь электрода составляет 8 см², то скорость растворения золота, моль/(см²·с):

$$j = (2 \cdot 10^{-3}) / (8 \cdot 1 \cdot 96500) = 2,59 \cdot 10^{-9} *.$$

* Или: $j = 2,59 \cdot 10^{-9} \cdot 197,0 \cdot 3600 \cdot 10^3 = 1,84$ мг/(см²·ч).

Рассчитанные таким образом скорости растворения золота и его потенциалы приведены на рис. 41 и 42 (пунктирные линии) соответственно. Чтобы проверить, соответствуют ли эти величины действительным, были поставлены обычные кинетические опыты по измерению скорости растворения золота в цианистых растворах в присутствии кислорода. Одновременно также измеряли потенциал золота во время растворения. Так как поляризация от внешнего источника э. д. с. отсутствовала, полученные в этих опытах значения скоростей и потенциалов можно считать действительными, т. е. такими, которые наблюдаются в обычных условиях растворения золота (см. рис. 41 и 42).

Из этих результатов видно, что соответствие между рассчитанными и действительными значениями вполне удовлетворительное. Как и следовало ожидать, действительные скорости несколько ниже рассчитанных, что обусловлено небольшим омическим сопротивлением внутренней и внешней цепей коррозионного элемента. Хорошее соответствие между значениями, фактически наблюдаемыми и рассчитанными на основании электрохимических измерений, важный аргумент в пользу электрохимического механизма растворения золота.

Видно также (см. рис. 41), что при данном парциальном давлении кисло-

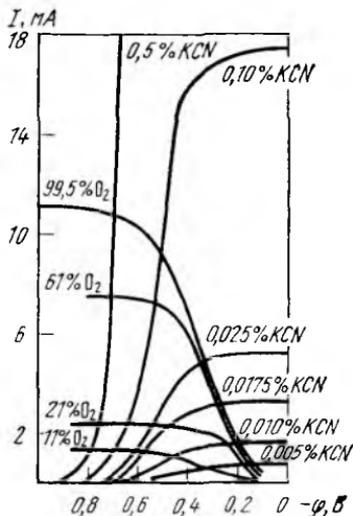


Рис. 40. Совмещение анодных и катодных поляризационных кривых (27 °С, 300 об/мин)

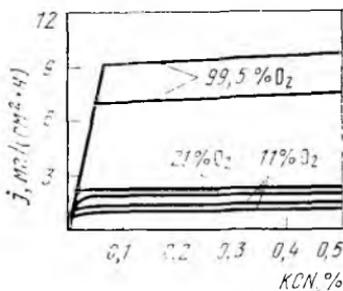


Рис. 41. Расчетные (верхние кривые каждой пары) и действительные (нижние кривые каждой пары) скорости растворения золота в цианистых растворах (27 °С, 300 об/мин)

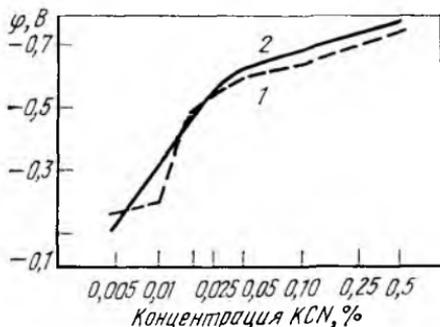


Рис. 42. Расчетные (1) и действительные (2) потенциалы золота при его растворении в цианистых растворах в присутствии кислорода (27 °С, 21 % O₂, 300 об/мин)

рода повышение концентрации цианида выше некоторой предельной величины не приводит к дальнейшему увеличению скорости растворения. Этот факт, уже хорошо известный нам, легко объяснить, если вернуться к рис. 40. Если парциальное давление кислорода равно

0,021 МПа, то при концентрации цианида выше 0,0175 % анодная и катодная кривые пересекаются в области предельного тока процесса восстановления кислорода. Следовательно, в этих условиях скорость процесса в целом контролируется скоростью катодной реакции, которая в свою очередь определяется скоростью диффузии кислорода к поверхности золота. При концентрации цианида ниже 0,0175 % и том же парциальном давлении кислорода поляризационные кривые пересекаются в области предельного тока процесса ионизации золота. Поэтому контролирующим фактором в этих условиях будет диффузия ионов цианида. С повышением парциального давления кислорода величина предельной концентрации цианида смещается в сторону больших значений и пропорционально увеличивается максимально достижимая скорость растворения.

Эти выводы вполне аналогичны полученным ранее. Однако рассмотрение процесса растворения с позиций работы коррозионного гальванического элемента имеет не только теоретический интерес, но позволяет также сделать некоторые дополнительные важные выводы, которые не могут быть получены, если рассматривать этот процесс как чисто химический. В частности, таким образом можно объяснить наблюдаемое иногда ускорение процесса растворения золота, когда оно находится в контакте с другими электропроводными минералами. В этом случае присутствие постороннего минерала увеличивает катодную поверхность, на которой происходит восстановление кислорода. При контроле процесса диффузией кислорода это приводит к росту скорости растворения.

§ 4. Факторы, определяющие скорость цианирования в заводских условиях

Экспериментальные исследования по изучению кинетики цианирования проводили в условиях, несравненно более простых, чем реальные. В частности, вместо руды, содержащей золотины разной степени дисперсности и различного лигатурного состава, в этих опытах использовали образцы из химически чистых золота и серебра, к тому же правильной геометрической формы. Цианистые растворы, которые применяли в этих исследованиях, были абсолютно чистыми, тогда как в реальных условиях цианирования производственные цианистые растворы, как правило, содержат значительное количество примесей, существенно влияющих на ход процесса. Совершенно не учитывалось также присутствие в рудах посторонних минералов, способных взаимодействовать с цианистыми растворами, вызывая при этом многообразные побочные явления.

Эти и многие другие отличия не оставляют сомнений в том, что пользуясь результатами лабораторных кинетических исследований, невозможно объяснить все особенности процесса цианирования золотосодержащих руд в заводских условиях. Тем не менее отдельные, наиболее важные и принципиальные моменты цианистого процесса находят вполне удовлетворительное объяснение на основании этих исследований.

Результаты изложенных выше кинетических исследований показывают, что при той умеренной интенсивности перемешивания, которая наблюдалась в этих опытах, процесс растворения золота и серебра в цианистых растворах носит диффузионный характер. При высоких концентрациях цианида, когда скорость диффузии ионов CN^- относительно велика, самой медленной стадией растворения является диффузия молекул растворенного кислорода. При низких концентрациях ионов CN^- диффузия их протекает со скоростью, меньшей, чем диффузия кислорода, и скорость процесса ограничена подводом этих ионов к поверхности металла.

Многочисленные исследования, проведенные по цианированию золотосодержащих руд, а также анализ работы ЗИФ показывают, что и в реальных условиях цианирования процесс растворения благородных металлов в большинстве случаев носит диффузионный характер. В связи с этим все факторы, ускоряющие диффузию, следует рассматривать как возможные пути интенсификации процесса цианирования.

Скорость диффузии возрастает с повышением скорости перемешивания. Поэтому, используя интенсивное перемешивание, можно достичь значительного увеличения скорости растворения независимо от того, лимитируется процесс диффузией ионов CN^- или диффузией молекул растворенного кислорода. Этот важный вывод широко используют в практике выщелачивания золотых руд, применяя различного рода аппараты с высокой интенсивностью перемешивания.

При выборе оптимальной концентрации цианида следует учитывать, что ее величина связана с концентрацией кислорода в растворе. Так, при 15°C и парциальном давлении кислорода $0,021$ МПа растворимость кислорода составляет $0,314 \cdot 10^{-6}$ моль/см³, поэтому оптимальная концентрация свободного (не связанного в комплексные соединения) цианида в соответствии с выражениями (76) и (75) составит $\sim 0,01\%$ NaCN при растворении золота и $\sim 0,02\%$ NaCN при растворении серебра. На практике в большинстве случаев применяют несколько более крепкие цианистые растворы ($0,02$ — $0,05\%$ NaCN). Это объясняется тем, что в рабочих цианистых растворах обычно присутствует значительное количество примесей, снижающих активность (растворяющую способность) таких растворов. Во многих случаях в состав золотосодержащих руд входят различные сопутствующие минералы, способные окисляться с заметной скоростью, в результате чего некоторая доля растворен-

ного кислорода бесполезно расходуется на побочные реакции. Если при этом аэрация раствора недостаточно интенсивна, то содержание кислорода в цианистых растворах становится ниже равновесного при данном парциальном давлении и температуре.

В большинстве случаев концентрация цианида в рабочих цианистых растворах несколько превышает оптимальную, и процесс растворения контролируется диффузией кислорода. Поэтому снижение концентрации кислорода в результате протекания побочных реакций окисления неизбежно приводит к уменьшению скорости растворения золота. Учитывая это, вопросам интенсивной аэрации пульпы всегда уделяют большое внимание, стараясь поддерживать концентрацию кислорода в цианистых растворах возможно более близкой к равновесной.

Зная механизм растворения благородных металлов в цианистых растворах, можно наметить пути дальнейшего повышения скорости растворения. Очевидно, что если концентрация цианида равна оптимальной или выше нее, то интенсифицировать процесс цианирования можно, лишь повышая концентрацию кислорода в растворе. Так как растворимость кислорода прямо пропорциональна его парциальному давлению над раствором, выщелачивание при повышенном давлении кислорода¹ должно сопровождаться увеличением оптимальной концентрации цианида и скорости растворения золота. При растворении чистого золота в чистых цианистых растворах это положение полностью подтверждается. Исследования И. Н. Плаксина (1937 г.) показали, что в равной степени оно применимо и в случае цианирования золотосодержащих руд.

На рис. 43 показано извлечение в раствор рудного золота в зависимости от концентрации NaCN и парциального давления кислорода. Эти результаты показывают, что с повышением давления кислорода скорость растворения возрастает и достигает максимума при более высоких концентрациях цианида.

Испытания золотых руд различных типов свидетельствуют о том, что выщелачивание при повышенном парциальном давлении кислорода позволяет увеличить скорость

¹ Повышение парциального давления кислорода достигается использованием технического кислорода при атмосферном или повышенном давлении или сжатого воздуха. Последний вариант требует более прочной аппаратуры, так как в этом случае общее давление в аппарате (при том же парциальном давлении кислорода) будет значительно выше.

процесса в десятки раз. В качестве примера на рис. 44 представлены результаты выщелачивания одной из золотосодержащих руд при давлении воздуха 0,021 и 0,0101 МПа.

Несмотря на большие преимущества цианирования при повышенных давлениях кислорода, этот процесс не нашел пока промышленного применения, главным образом, вследствие большой стоимости аппаратуры высокого давления (автоклавов).

На заводах Южной Африки цианистые растворы насыщали кислородом перед приведением их в контакт с обра-

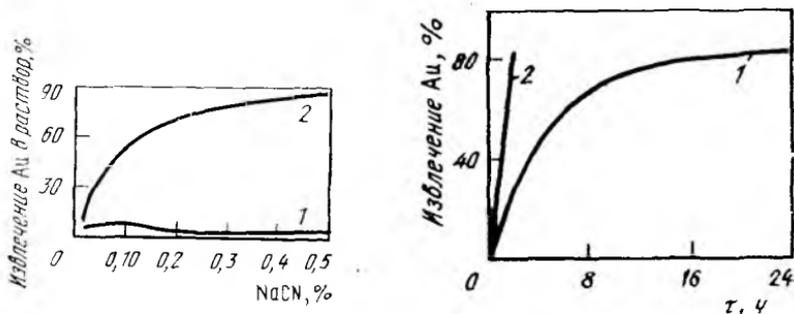


Рис. 43. Растворение рудного золота при различных концентрациях цианида и парциальных давлениях кислорода:

1 — в атмосфере воздуха ($P_{O_2} = 0,021$ МПа); 2 — в атмосфере сжатого кислорода ($P_{O_2} = 0,7$ МПа)

Рис. 44. Выщелачивание золота из руды при давлениях воздуха, МПа:

1 — 0,1; 2 — 0,7

тываемой золотой рудой. Для этого растворы пропускали через специальные котлы, куда подавали сжатый воздух под давлением 0,6 МПа. В результате содержание кислорода в растворах повышалось до 40—45 мг/л. Однако при выходе из котлов избыточный кислород в виде пузырьков бурно выделялся из раствора, и его концентрация снижалась до равновесной, соответствующей давлению кислорода в атмосфере воздуха (~ 9 мг/л). Поэтому к моменту начала цианирования содержание кислорода в растворе было относительно низким. Таким образом, этот метод не позволяет использовать все преимущества, связанные с проведением цианирования при повышенных давлениях кислорода, и может служить только для быстрого восполнения убыли кислорода в цианистых растворах.

Лишь в последние годы на отдельных предприятиях ЮАР стали применять цианирование гравитационных концентратов в атмосфере чистого кислорода, чтобы исключить трудоемкий и вредный процесс амальгамации, обычно применяемый для извлечения крупного золота из этих продуктов. Выщелачивание ведут при энергичном перемешивании,

повышенной концентрации цианида и $p_{O_2} \approx 0,1$ МПа; последнее условие выполняется путем непрерывной подачи в реактор чистого кис-

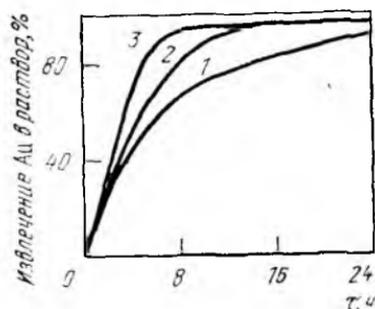


Рис. 45. Растворение золотин различной крупности, мм:

1 — +0,074; 2 — +0,057; 3 — -0,057

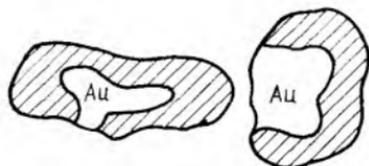


Рис. 46. Различные формы вкрапленности золота

лорода. Такое интенсивное цианирование позволяет за 17 ч перевести в раствор 97 % золота, что значительно больше, чем при обычном цианировании, осуществляемом при $p_{O_2} = 0,021$ МПа.

Выше указывалось, что скорость растворения благородных металлов сравнительно слабо возрастает с повышением температуры. В то же время, как показали исследования, увеличение температуры выщелачивания сопровождается значительным ускорением побочных реакций взаимодействия цианида с сопутствующими минералами. Помимо этого, при повышенных температурах усиливается гидролиз цианистых растворов, а также их разложение с образованием аммиака и солей муравьиной кислоты: $CN^- + 2H_2O = NH_3 + HCOO^-$.

Поэтому на практике прибегают к небольшому подогреву цианистых растворов только в зимний период, поддерживая их температуру равной 15—20 °С.

Одним из важнейших факторов, определяющих скорость цианирования, является крупность частиц благородных металлов. Так как удельная поверхность крупных золотин меньше, чем мелких, они растворяются с меньшей скоростью (рис. 45). Полное растворение крупных зерен золота тре-

бует столь сильного затягивания процесса, что извлечение золота цианированием становится нерентабельным.

В процессе измельчения руды крупность золотин, обладающих большой ковкостью, существенно не меняется. Поэтому в технологических схемах ЗИФ для извлечения крупного золота обычно предусматривают операции гравитационного обогащения или амальгамации, предшествующие процессу цианирования.

Сложную задачу представляет извлечение тонкодисперсного золота (крупностью—1 мкм). Такое золото не удается полностью вскрыть, даже при сверхтонком измельчении. Руды, содержащие тонкодисперсное золото, относят к категории упорных; для переработки их применяют специальные методы (гл. XVI, § 3).

В отдельных случаях, когда частицы выщелачиваемой руды имеют пористую, рыхлую структуру, цианированию можно подвергать материал после грубого помола или даже мелкокусковую руду. При этом процесс протекает во внутренней диффузионной области, т. е. самой медленной стадией его является доставка цианида и кислорода по трещинам и капиллярам к поверхности золотин. Скорость процессов, протекающих во внутренней диффузионной области, не зависит от интенсивности перемешивания, но возрастает с повышением концентрации реагентов. Основное влияние на скорость цианирования в этом случае оказывает диаметр частиц выщелачиваемой руды и их пористость.

Удельная поверхность частиц определяется не только их размером, но и формой. Поэтому форма золотин также влияет на скорость цианирования. Очевидно, что при равной массе золотин скорость растворения шарообразных частиц, имеющих минимально возможную удельную поверхность, будет меньше, чем кубических, а кубических — меньше, чем пластинчатых, и т. д. В процессе выщелачивания поверхность золотин обычно уменьшается и, соответственно, снижается абсолютное количество металла, переходящее в раствор в единицу времени. Иногда, однако, поверхность контакта металл—раствор в течение всего времени выщелачивания сохраняется примерно постоянной или даже несколько возрастает. Это происходит, когда частица золота имеет форму, близкую к пластинчатой, или вкраплена в породу так, как это показано на рис. 46. В этом случае скорость растворения меняется незначительно.

Коэффициент диффузии, а следовательно, и ее скорость зависят от вязкости пульпы, снижаясь с ее ростом. Поэтому скорость растворения золота в вязких пульпах значительно

падает. Вязкость пульпы определяется соотношением в руде кристаллических и коллоидных частиц и степенью разжижения пульпы (отношение Ж:Т). Говоря о коллоидных частицах, называемых илами, мы имеем в виду частицы высокой дисперсности; размеры и свойства которых приближаются к коллоидным. На практике под илами обычно понимают наиболее мелкие дисперсные частицы, чаще всего аморфные, которые чрезвычайно медленно оседают из пульпы при ее отстаивании.

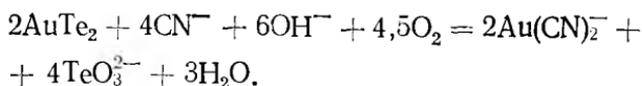
Илы подразделяют на первичные и вторичные. Первичные илы образуются в самом месторождении и представляют одну из составных частей исходной руды. Очень часто первичные илы возникают в результате процесса каолинизации полевошпатовых пород и содержат значительное количество минералов каолинитовой группы ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \times nH_2O$). В чисто кварцевых рудах количество илов обычно ничтожно, но в некоторых рудах их содержание достигает 30—35 %. Известны типы полностью коагулированных золотосодержащих руд, называемых глинистыми; другим распространенным типом являются руды с высоким содержанием первичных илов являются охристые руды. В них основной компонент первичных илов—охры ($Fe_2O_3 \cdot nH_2O$)—представляют собой продукт окисления и выщелачивания сульфидных минералов.

Вторичные илы образуются в результате истирающего действия дробильно-измельчительных машин и состоят из весьма мелких частиц кварца, силикатов и других перемельченных материалов.

В отличие от кварцевых руд, глинистые и охристые руды при пониженных степенях разжижения образуют пульпы с повышенной вязкостью (рис. 47), возрастающей при длительном перемешивании вследствие набухания коллоидных частиц (рис. 48). Высокая вязкость ν обуславливает резкое снижение скорости растворения золота в таких пульпах. Поэтому их цианирование возможно только при повышенных степенях разжижения. Однако увеличение Ж:Т требует увеличения объема аппаратуры, необходимой для цианирования, и повышения расхода реагентов. Кроме того, присутствие в пульпе большого количества илов сильно затрудняет последующие операции сгущения, фильтрации и промывки. Поэтому руды с высоким содержанием илов обычно относят к категории упорных.

Из числа компонентов, входящих в состав золотин и затрудняющих извлечение золота в раствор, наиболее известен теллур. Скорость растворения природных теллуридов

золота резко понижена по сравнению со скоростью растворения чистого золота. Поэтому для интенсификации процесса растворения приходится значительно увеличивать удельную поверхность растворяющихся частиц, применяя очень тонкое измельчение, а также повышать концентрацию щелочи в цианистых растворах. Взаимодействие теллурида AuTe_2 с цианистым раствором протекает по реакции



Если цианированию подвергают хвосты амальгамации, то в пульпе может присутствовать небольшое количество

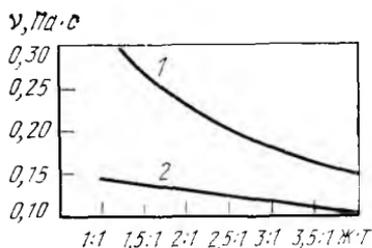


Рис. 47. Вязкость глинистой (1) и кварцевой (2) пульп в зависимости от степени разжижения

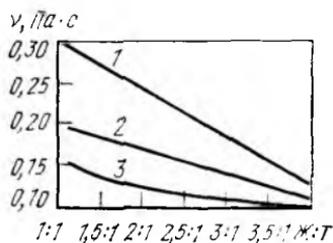


Рис. 48. Изменение вязкости ν глинистой пульпы в зависимости от степени разжижения и продолжительности перемешивания, ч:

1 — 36; 2 — 3; 3 — 1

мелких частиц ртути и амальгамы, вынесенных из амальгамационных аппаратов и по каким-либо причинам не уловленных. Золото, входящее в состав амальгамы, растворяется очень медленно, и основная его часть теряется с хвостами. Замедляющее действие ртути, видимо, связано, главным образом, с тем, что сама ртуть растворяется в цианистых растворах чрезвычайно медленно.

Кроме этих основных факторов, определяющих скорость растворения золота, есть еще и ряд других, влияние которых будет рассмотрено в последующих разделах.

§ 5. Гидролиз цианистых растворов. Защитная щелочь

Цианиды щелочных и щелочноземельных металлов, применяемые для выщелачивания золотых руд, являются солями слабой синильной кислоты HCN и сильных оснований (NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$). Поэтому при растворении в воде

они подвергаются гидролизу с образованием слабо диссоциированной летучей синильной кислоты и ионов гидроксид-иона:



Гидролиз цианистых растворов — явление крайне нежелательное, так как приводит к значительным потерям цианида и отравлению атмосферы цеха парами ядовитой синильной кислоты.

Константа равновесия гидролиза (константа гидролиза) K_r может быть выражена как $K_r = (a_{\text{OH}^-} a_{\text{HCN}}) / a_{\text{CN}^-}$.

Если рассматривать достаточно разбавленный раствор, то активности можно считать примерно равными концентрациям, тогда

$$K_r = [\text{OH}^-] [\text{HCN}] / [\text{CN}^-]. \quad (79)$$

Синильная кислота диссоциирована, хотя и в малой степени, на ионы H^+ и CN^- . Константа диссоциации K_d ее равна:



$$K_d = [\text{H}^+] [\text{CN}^-] / [\text{HCN}]. \quad (80)$$

Найдя из последнего уравнения значение $[\text{HCN}]$ и подставив его в уравнение (79) получим: $K_r = [\text{OH}^-][\text{H}^+] / K_d$.

Учитывая, что числитель последнего выражения представляет собой ионное произведение воды K_w , имеем:

$$K_r = K_w / K_d. \quad (81)$$

При 25°C значения $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$ и $K_d = 7,9 \cdot 10^{-10}$, откуда $K_r = 1,26 \cdot 10^{-5}$.

Найдем степень гидролиза цианистого натрия, если концентрация его в растворе равна C_0 . Если степень гидролиза NaCN равна h , то концентрация негидролизованной соли составит $(C_0 - C_0 h)$ моль/л. Негидролизованная соль полностью диссоциирована на ионы, и поэтому концентрация ее равна концентрации иона CN^- :

$$[\text{CN}^-] = C_0 (1 - h). \quad (82)$$

При гидролизе образуются эквивалентные количества молекул HCN и ионов OH^- , следовательно $[\text{OH}^-] = [\text{HCN}]$. Так как из одного иона CN^- образуется при гидролизе одна молекула HCN , то концентрация HCN равна концентрации гидролизованной соли:

$$[\text{HCN}] = [\text{OH}^-] = C_0 h. \quad (83)$$

Т а б л и ц а 6. Степень гидролиза растворов NaCN

Концентрация NaCN		Степень гидролиза, %, при концентрации CaO в растворе, % (моль/л)		
%	10 ² , моль/л	0	0,01 (1,78 · 10 ⁻³)	0,05 (8,92 · 10 ⁻³)
0,5	10,20	1,1	0,32	0,07
0,2	4,08	1,7	0,34	0,07
0,1	2,04	2,5	0,35	0,07
0,05	1,02	3,5	0,35	0,07
0,02	0,408	5,4	0,35	0,07
0,01	0,204	7,6	0,35	0,07
0,005	0,102	10,5	0,35	0,07
0,002	0,041	16,1	0,35	0,07

Подставив выражения (82) и (83) в уравнение (79), получим

$$K_r = C_0^2 h^2 / C_0 (1 - h) = C_0 h^2 / (1 - h),$$

откуда

$$h = - (K_r / 2C_0) + \sqrt{K_r^2 / 4C_0^2 + K_r / C_0}. \quad (84)$$

Уравнение (84) применимо для расчета степени гидролиза цианида в чистой воде (табл. 6, третий столбец и рис. 49, кривая 1). Как видно, степень гидролиза значительно увеличивается с уменьшением концентрации цианида. При концентрациях цианида, применяемых на практике, степень гидролиза может достигать значительных величин (5—10 %).

Из реакции (78) следует, что для подавления гидролиза в цианистые растворы необходимо добавлять щелочь. Найдем степень гидролиза цианистого раствора концентрации C_0 в присутствии щелочи концентрации C_0 . Так же как и в предыдущем случае, концентрации ионов CN^- и молекул HCN определяются уравнениями (82) и (83). Для нахождения концентрации ионов OH^- надо учесть, что их появление в растворе обусловлено введением щелочи и частичным протеканием реакции гидролиза. Если в качестве щелочи использовать оксид кальция CaO, дающий в водном растворе гидроксид $Ca(OH)_2$, то концентрация ионов OH^- будет равна:

$$[OH^-] = 2C_0' + C_0 h. \quad (85)$$

Подставив выражения $[CN^-]$, $[HCN]$ и $[OH^-]$ в уравнение (79), получим

$$K_r = \frac{(2C_0' + C_0 h) C_0 h}{C_0 (1-h)} = \frac{2C_0' h + C_0 h^2}{1-h},$$

откуда

$$h = -\frac{2C_0' + K_r}{2C_0} + \sqrt{\frac{(2C_0' + K_r)^2}{4C_0^2} + \frac{K_r}{C_0}}. \quad (86)$$

Результаты расчетов, выполненных по этому уравнению, показывают (см. табл. 6, четвертый и пятый столбцы, и рис. 49, кривые 2, 3), что даже при небольших концентрациях щелочи степень гидролиза резко снижается. Это положение широко используют на практике, вводя в цианистые растворы небольшое количество щелочи, которая защищает их от разложения гидролизом и потому называется защитной. В качестве защитной щелочи обычно применяют наиболее дешевую известь, выполняющую одновременно функцию коагулянта при сгущении пульпы.

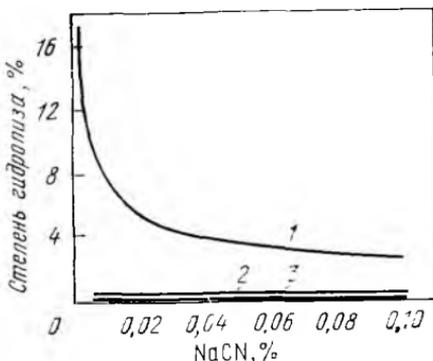


Рис. 49. Степень гидролиза растворов NaCN при концентрации CaO, %:
1 — 0; 2 — 0,01; 3 — 0,05

Величина K_r , а следовательно, степень гидролиза и потери цианида растут с повышением температуры. Это является одной из причин проведения процесса цианирования при обычных температурах (10—20 °C).

Глава VIII

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЦИАНИСТЫХ РАСТВОРОВ С СОПУТСТВУЮЩИМИ МИНЕРАЛАМИ

Минералогический состав золотых руд отличается большим разнообразием. Наряду с относительно инертными минералами (кварц, силикаты, оксиды железа), практически не взаимодействующими с цианистыми растворами, в золотых рудах часто присутствуют минералы, активно реагирую-

щие с цианидом и растворенным кислородом. Протекающие при этом побочные реакции повышают расход реагентов, а в некоторых случаях снижают или замедляют извлечение золота в цианистый раствор. Продукты этих реакций могут вызывать осложнения в последующей операции осаждения золота цинком. Поэтому вещественный состав золотосодержащих руд является одним из основных факторов, определяющих показатели цианистого процесса.

Среди большого числа минералов, встречающихся в золотых рудах и сильно влияющих на процесс цианирования, особое место занимают минералы железа, меди, сурьмы, мышьяка. Заметно, хотя и значительно меньше, могут влиять минералы цинка, ртути, свинца и некоторые другие.

Минералы железа в тех или иных количествах всегда входят в состав золотых руд. Окисленные минералы железа, такие как гематит Fe_2O_3 , магнетит FeFe_2O_4 , гетит FeOON , сидерит FeCO_3 и др., практически не взаимодействуют с цианистыми растворами и не оказывают вредного влияния при цианировании. Напротив, сульфидные минералы железа — пирит FeS_2 , марказит FeS_2 и пирротин Fe_{1-x}S (где $x=0\div 0,2$) — претерпевают заметные, а иногда и весьма существенные превращения в процессе цианирования, вызывая тем самым ряд нежелательных явлений. Степень превращения этих минералов зависит от индивидуальных особенностей того или иного сульфида, размера его частиц и условий цианирования.

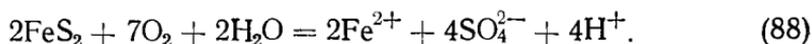
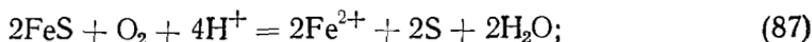
Особенность поведения сульфидных соединений железа при цианировании состоит в том, что цианистые растворы взаимодействуют не столько с самими сульфидами, сколько с продуктами их окисления.

По скорости окисления сульфидов железа, входящих в состав золотых руд, последние условно подразделяют на медленно и быстро окисляющиеся колчеданы. К первому типу относятся руды, содержащие большинство разновидностей пирита, и особенно те из них, которые имеют плотную крупнокристаллическую структуру. Отличаясь очень малой скоростью окисления, эти колчеданы почти не изменяются в процессе всех технологических операций, включая измельчение и цианирование. Извлечение золота из руд этого типа обычно не вызывает затруднений.

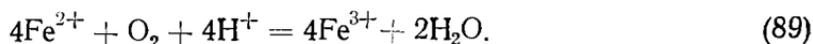
Ко второму типу относятся руды, содержащие мелкозернистые и рыхлые разновидности сульфидов железа, главным образом пирротин и отчасти марказит. В некоторых довольно редких случаях к ним относятся и руды, содержащие мелкокристаллические разновидности пирита. Быстро

окисляющиеся колчеданы характеризуются высокой скоростью окисления и поэтому претерпевают значительные превращения при добыче, транспортировании, хранении и, особенно, измельчении и цианировании руды. Переработка таких руд, если не принимать специальных мер, сопровождается повышенным расходом цианида и пониженным извлечением золота.

В присутствии влаги происходит поверхностное окисление пирротина, марказита и пирита кислородом воздуха:



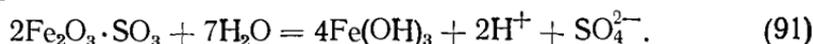
Образующийся сульфат закиси железа подвергается дальнейшему окислению до сульфата оксида:



Последний, гидролизуя, дает нерастворимый основной сульфат:



переходящий далее в гидроксид железа:



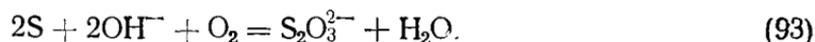
Равновесие реакций (90) и (91) сдвигается вправо при повышении рН раствора.

Эти реакции получают развитие уже в момент добычи руды и продолжают развиваться при ее транспортировании и хранении. При измельчении руды в присутствии воды и кислорода скорость этих процессов сильно возрастает вследствие резкого увеличения поверхности сульфидных частиц. Поэтому руда, поступающая на цианирование, наряду с исходными сульфидами содержит некоторое количество продуктов их разложения — элементарную серу, сульфаты Fe(II) и (III), основной сульфат и гидроксид Fe(III). Хотя относительное количество этих продуктов невелико, роль их при цианировании весьма существенна.

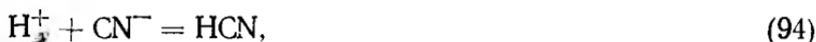
В процессе цианирования элементарная сера, реагируя с цианидом, дает роданид:



Часть серы может окисляться с образованием тиосульфата:



При отсутствии достаточного количества защитной щелочи кислота, образующаяся по реакциям (88), (90), и (91), разлагает цианид с выделением летучей синильной кислоты:

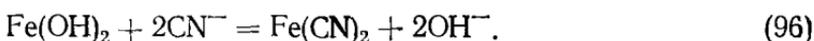


что вызывает повышенные потери цианида и недопустимое загрязнение окружающей атмосферы.

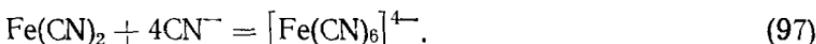
В щелочных цианистых растворах соединения Fe(II) переходят в гидроксид Fe(II):



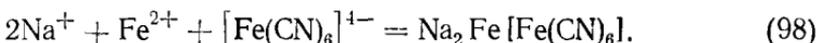
который в присутствии ионов CN^- образует нерастворимое в воде цианистое железо:



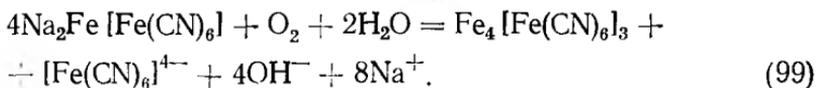
Белый осадок $\text{Fe}(\text{CN})_2$ растворяется в избытке цианида, давая железистосинеродистую соль:



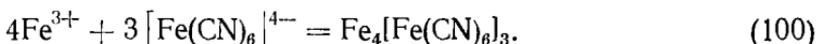
Если, однако, концентрация защитной щелочи недостаточна, в цианистом растворе могут присутствовать ионы Fe^{2+} . В этом случае образуется голубовато-белый осадок железистосинеродистой соли Fe(II):



При окислении растворенным кислородом эта соль переходит в так называемую берлинскую лазурь — тонкий осадок интенсивно синего цвета, представляющий собой железистосинеродистую соль $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ железа Fe(III):

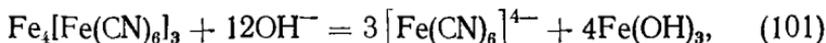


Берлинская лазурь может образоваться также при непосредственном взаимодействии катионов Fe^{3+} (при недостатке защитной щелочи) и анионов железистосинеродистой кислоты:



Таким образом, появление синей окраски у цианистых растворов указывает на недостаточную концентрацию защитной щелочи. В этом случае для уменьшения потерь цианида по реакции (94) в раствор необходимо добавить

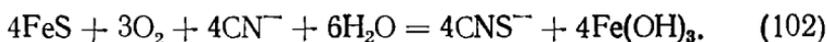
известь. В щелочных растворах берлинская лазурь разлагается:



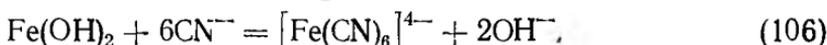
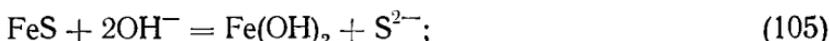
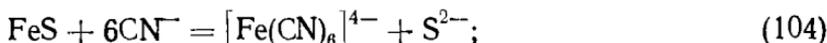
и синий цвет раствора исчезает.

Одновременно с этими реакциями при цианировании продолжают идти процессы дальнейшего разложения сульфидов железа. Однако в присутствии защитной щелочи и цианида разложение сульфидов описывается реакциями, отличающимися от (87) — (91).

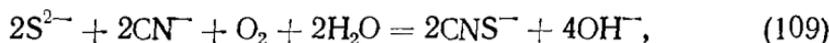
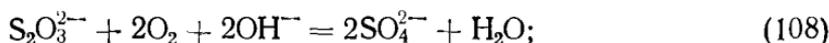
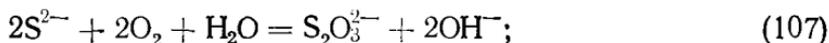
Окисление сульфидов железа в щелочных цианистых растворах протекает значительно интенсивнее, чем в воде, и сопровождается большим расходом цианида и кислорода. Запишем процесс для сернистого железа в весьма упрощенном виде:



Кроме того, возможно непосредственное взаимодействие сульфидов с цианидом и щелочью:



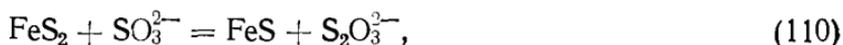
Роданистые соединения накапливаются в растворе; анионы S^{2-} частично переходят в анионы CNS^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_4^{2-} :



а частично остаются в растворе без изменения.

В действительности процесс взаимодействия сульфидных соединений железа с цианистыми растворами, по-видимому, значительно сложнее. Об этом свидетельствует, в частности, появление в растворе сульфит-ионов SO_3^{2-} , полисульфидов S_n^{2-} , политионатов $\text{S}_x\text{O}_6^{2-}$ и т. д. В результате протекания этих процессов ионный состав цианистых растворов очень сложен. Некоторые из присутствующих ионов, такие как SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CNS^- , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ заметно не влияют на растворение золота. Ионы SO_3^{2-} , связывая избыточ-

ную серу пирита, марказита и пирротина в относительно безвредные ионы тиосульфата



дают при цианировании определенный положительный эффект. Напротив, ионы S^{2-} снижают скорость растворения золота и затрудняют его последующее осаждение цинком. Поэтому присутствие их в цианистых растворах крайне нежелательно.

В результате протекания многочисленных побочных реакций цианирование быстроокисляющихся колчеданов встречает значительные трудности, главными из которых являются:

1) уменьшение полноты и скорости извлечения золота вследствие сильного снижения концентрации кислорода в цианистых растворах (иногда до 2—3 вместо 7—8 мг/л) и накопления в них растворимых сульфидов щелочных и щелочноземельных металлов;

2) повышенный расход цианида, связанный, в основном, с бесполезным переводом его в роданистые и железисто-синеродистые соли.

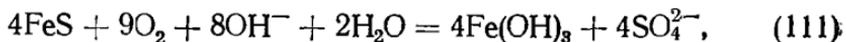
Для устранения этих трудностей в практике цианирования быстро окисляющихся колчеданов применяют следующие основные приемы:

1) аэрацию руды в щелочном растворе перед цианированием;

2) интенсивную аэрацию при цианировании;

3) введение в цианируемую пульпу глета или растворимых солей свинца.

Первый из этих приемов основан на том, что при аэрации в щелочном растворе, не содержащем цианида, сульфиды железа окисляются с образованием гидроксида $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



которая в отличие от гидроксида и сульфата $\text{Fe}(\text{II})$ не взаимодействует с цианидом. Кроме того, образуя на поверхности сульфидных частиц пленку, гидроксид железа (III) в значительной степени предотвращает дальнейшее взаимодействие сульфидов с цианистыми растворами. По этим причинам концентрация кислорода в цианистых растворах возрастает при соответствующем увеличении скорости растворения золота. Одновременно уменьшается расход цианида.

Таблица 7. Извлечение меди в раствор при выщелачивании медных минералов в цианистом растворе концентрацией 0,10 % NaCN (по данным Ливера и Вульфа, 1930). Продолжительность выщелачивания 244, Ж: Т=10:1, крупность 0,15 мм

Минерал	Извлечение меди в раствор, %, при температуре, °С		Минерал	Извлечение меди в раствор, %, при температуре, °С	
	23	45		23	45
Азурит $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	94,5	100,0	Халькопирит CuFeS_2	5,6	8,2
Малахит $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	90,2	100,0	Борнит Cu_5FeS_4	70,0	100,0
Куприт Cu_2O	85,5	100,0	Энардит $3\text{CuS} \cdot \text{As}_2\text{S}_5$	65,8	75,1
Хризоколла CuSiO_3	11,8	15,7	Тетраэдрит $4\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$	21,9	43,7
Халькозин Cu_2S	90,2	100,0	Металлическая медь Cu	90,0	100,0

Второй прием — интенсивная аэрация пульпы при цианировании, помимо повышения концентрации кислорода в растворе и увеличения скорости растворения золота, позволяет также уменьшить расход цианида. При увеличении концентрации кислорода доля сульфид-ионов, окисляющихся по реакциям (107) и (108) возрастает, а по реакции (109) уменьшается. Соответственно снижается концентрация роданистых солей и сокращается расход цианида.

Соединения свинца при цианировании быстро окисляющихся колчеданов применяют с целью перевода растворимых сульфидов в роданистые соединения. Более подробно этот вопрос будет рассмотрен далее.

Применение этих методов хотя и не устраняет полностью всех затруднений, возникающих при цианировании быстро окисляющихся колчеданов, но все же позволяет осуществлять процесс с приемлемыми технологическими показателями.

Минералы меди нередко присутствуют в золотосодержащих рудах в тех или иных количествах. Эти минералы, активно взаимодействуя с цианистыми растворами, являются причиной больших потерь цианида вследствие образования комплексных цианистых соединений меди. Как видно из данных, приведенных в табл. 7, почти все минералы меди довольно полно и быстро растворяются в цианистых растворах. Исключение составляют хризоколла и

особено халькопирит, слабо взаимодействующие с цианидом.

Медь переходит в цианистые растворы в виде комплексных анионов, общая формула которых $[\text{Cu}(\text{CN})_{n+1}]^{n-}$ (где $n=1, 2$ и 3). Константы нестойкости комплексов соответственно равны:

$$\beta_{\text{Cu}(\text{CN})_2^-} = \frac{[\text{Cu}^+][\text{CN}^-]^2}{[\text{Cu}(\text{CN})_2^-]} = 1 \cdot 10^{-24},$$

$$\beta_{\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}} = \frac{[\text{Cu}^+][\text{CN}^-]^3}{[\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}]} = 2,5 \cdot 10^{-29},$$

$$\beta_{\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}} = \frac{[\text{Cu}^+][\text{CN}^-]^4}{[\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}]} = 5 \cdot 10^{-31},$$

Между различными ионными формами устанавливаются равновесия:

для $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + 2\text{CN}^-$

$$K_1 = \beta_{[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-} = 1 \cdot 10^{-24}; \quad (112)$$

для $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{CN})_2]^- + \text{CN}^-$

$$K_2 = \frac{[\text{Cu}(\text{CN})_2^-][\text{CN}^-]}{[\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}]} = \frac{\beta_{[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}}}{\beta_{[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-}} = 2,5 \cdot 10^{-5}; \quad (113)$$

для $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-} + \text{CN}^-$

$$K_3 = \frac{[\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}][\text{CN}^-]}{[\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}]} = \frac{\beta_{[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}}}{\beta_{[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}}} = 2 \cdot 10^{-2}. \quad (114)$$

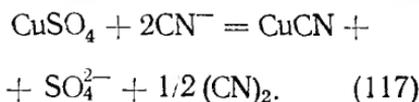
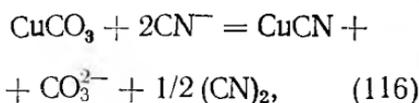
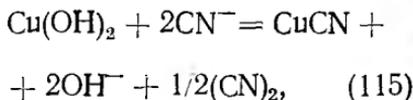
Из выражения (114) следует, что комплексные анионы $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ и $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ присутствуют в растворе в равных концентрациях ($[\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}] : [\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}] = 1$) при $[\text{CN}^-] = 2 \cdot 10^{-2}$ г-ион/л (0,1 % NaCN). Аналогично из (113) и (112) видно, что равенство концентраций ионов $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ и $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ и $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ и Cu^+ наблюдается при концентрациях свободного цианида, равных $2,5 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л (1,2 · 10⁻⁴ % NaCN) и $1 \cdot 10^{-12}$ г-ион/л (5 · 10⁻¹² % NaCN) соответственно. Следовательно, в диапазоне концентраций свободного цианида $2,5 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-2}$ г-ион/л преобладающей формой меди в цианистых растворах является комплексный анион $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$. При $[\text{CN}^-] > 2 \cdot 10^{-2}$ г-ион/л (0,1 % NaCN), большая часть меди присутствует в растворе в виде комплекса $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$. Анион $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ в ощутимых количествах может присутствовать лишь в чрезвычайно разбавленных по цианиду растворах. Простые катионы Cu^+ в цианистых растворах практически отсутствуют.

Более полная информация, отражающая количественные соотношения различных ионных форм меди в цианистых растворах, представлена на рис. 50, где показано изменение доли меди α в каждой из ионных форм в зависимости от концентрации свободного цианида.

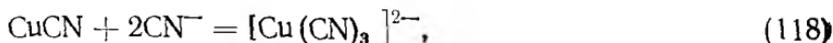
Из приведенных данных следует, что в применяемых на практике цианистых растворах с концентрацией свободного цианида 0,01—0,1 % (заштрихованная область на рис. 50) преобладающей формой меди

является комплексный анион $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$; в соизмеримых концентрациях присутствует также анион $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$.

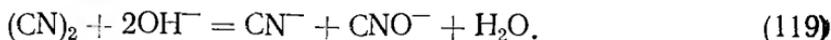
Особенностью взаимодействия окисленных соединений меди (II) (гидроксида, карбоната, сульфата) с цианистым раствором является восстановление меди до одновалентной за счет ионов CN^- , которые окисляются при этом с образованием дициана $(\text{CN})_2$;



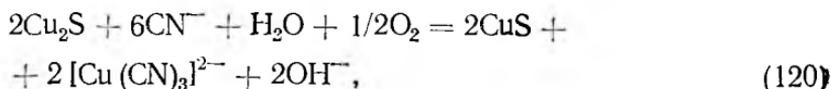
Простой цианид меди CuCN легко растворяется в избытке цианистого раствора:



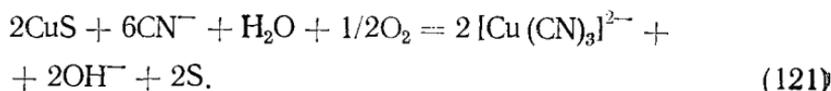
а дициан взаимодействует с ионами гидроксила, образуя ионы цианида CN^- и цианата CNO^- :



При взаимодействии халькозина Cu_2S с цианистым раствором в качестве промежуточного продукта образуется ковеллин CuS :



который затем растворяется с выделением элементарной серы:



Последняя в присутствии ионов CN^- образует по реакции (92) роданид-ион.

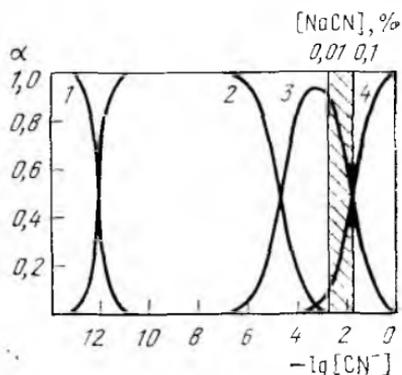
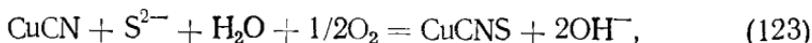


Рис. 50. Доля меди α в форме Cu^+ (1), $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ (2), $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ (3) и $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ (4) в зависимости от концентрации свободного цианида

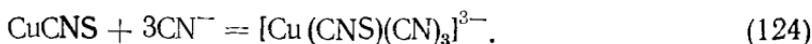
Отдельные детали этого механизма окончательно не установлены. Имеются указания, что в качестве промежуточных продуктов растворения Cu_2S могут образоваться сульфид-ионы и простой цианид меди:



а затем роданид меди:



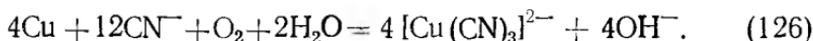
растворяющийся, как и CuCN , в избытке цианистого раствора:



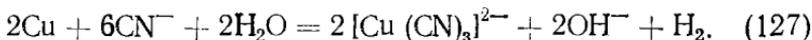
Анионы подобного типа, по мнению некоторых исследователей, могут получаться также в присутствии ионов $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ и CNS^- :



Металлическая медь в аэрированных цианистых растворах растворяется подобно благородным металлам:



Однако в отличие от золота и серебра медь способна окисляться также водой и может переходить в раствор даже в отсутствие кислорода:



В результате такого весьма активного взаимодействия медных минералов с цианистыми растворами присутствие в золотосодержащей руде даже относительно небольшого количества меди (десятые доли процента) может вызвать столь большой расход цианида, что применение обычного процесса цианирования станет нерентабельным. Для извлечения золота из медистых руд прибегают к специальным методам переработки.

Характерно, что процесс взаимодействия минералов меди с цианистыми растворами резко замедляется при уменьшении концентрации цианида. Это иногда используют для извлечения золота из медистых руд, обрабатывая их слабыми цианистыми растворами.

Однако трудности переработки медистых руд не ограничены только высоким расходом цианида. Присутствие в рабочих цианистых растворах комплексных анионов меди сопровождается заметным уменьшением скорости растворения золота. Для объяснения этого явления выдвинуты

две теории. В первой из них уменьшение скорости растворения золота обусловлено тем, что в присутствии меди в цианистых растворах основное количество цианида связано в комплексные анионы $[\text{Cu}(\text{CN})_{n+1}]^-$, и поэтому концентрация свободного цианида недостаточна для быстрого растворения благородных металлов. По мнению этих исследователей, введение в цианистый раствор дополнительного количества цианида лишь незначительно изменяет концентрацию свободных ионов CN^- в растворе, так как в присутствии меди эти ионы связываются в комплексные анионы с более высоким числом лигандов. Для существенного увеличения концентрация ионов CN^- и, следовательно, скорости выщелачивания золота необходимо обеспечить такую концентрацию цианида, при которой вся медь будет связана в высший комплекс $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$. Однако в практике цианирования медистых золотых руд известны случаи, когда повышенные концентрации цианида выше этого предела не позволяют достичь необходимого увеличения скорости выщелачивания и извлечения золота. Это обстоятельство указывает на то, что влияние меди на процесс цианирования более сложно и не ограничено только связыванием ионов CN^- в комплексные анионы.

Другая, значительно более полная теория, разработанная М. Д. Ивановским, объясняет вредное влияние меди не только понижением концентрации в растворе ионов свободного цианида, но и образованием на поверхности благородных металлов пленок, замедляющих процесс растворения. В соответствии с этой теорией вблизи поверхности растворяющегося золота (в диффузионном слое) концентрация свободных ионов CN^- может сделаться столь малой, что равновесие реакций диссоциации комплексных анионов меди сместится вправо вплоть до образования нерастворимого в воде простого цианида меди CuCN :



Осадок CuCN покрывает поверхность золота и затрудняет его переход в раствор.

Используя прецизионный метод радиоактивных изотопов, М. Д. Ивановский экспериментально доказал присутствие меди на поверхности благородных металлов при их растворении в медьсодержащем цианистом растворе.

На рис. 51 приведены результаты опытов растворения золота в цианистых растворах с различной концентрацией меди. Как видно из этих данных, количество поглощенной меди, и, следовательно, плотность образующейся пленки

закономерно возрастают при повышении концентрации меди. Соответственно снижается скорость растворения золота. Сравнительно небольшое снижение скорости показывает, что образующаяся пленка имеет значительную пористость, присутствие в ней каналов и трещин обеспечивает поступление растворителя и отвод продуктов реакции. При невысокой концентрации меди в растворе (ниже 0,05 %) образующаяся пленка имеет, по-видимому, мозаичный характер, фиксируясь только на наиболее активных участках поверхности, и поэтому мало влияет на скорость растворения.

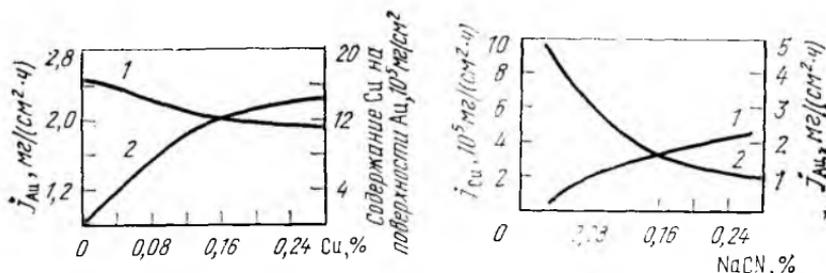


Рис. 51. Зависимость скорости растворения золота i_{Au} и содержания меди на его поверхности от концентрации меди в растворе:

1 — скорость растворения золота; 2 — содержание меди на поверхности золота

Рис. 52. Зависимость скорости растворения золота i_{Au} и скорости осаждения меди от концентрации цианида:

1 — скорость растворения золота; 2 — скорость осаждения меди

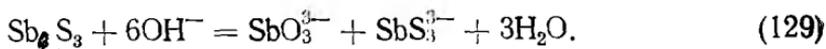
Если концентрация меди в растворе сохраняется постоянной, то при повышении концентрации цианида увеличивается концентрация свободных ионов CN^- . Поэтому пленка $CuCN$ растворяется по реакции (118) и меньше тормозит процесс растворения. На рис. 52 приведены результаты экспериментов, подтверждающие этот вывод. С повышением содержания цианида скорость осаждения меди на поверхности золота сильно снижается, а скорость перехода золота в раствор растет.

Минералы мышьяка и сурьмы часто встречаются в золотых рудах, некоторые из них причиняют большие трудности при цианировании. Мышьяк в золотых рудах обычно представлен сульфидными минералами — чаще всего арсениопиритом $FeAsS$, значительно реже аурипигментом As_2S_3 и реальгаром As_4S_4 . Иногда встречаются скородит $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$ и леллингит $FeAs_2$. Сурьма обычно присутствует в виде антимонита (стибнита) Sb_2S_3 , реже в виде окис-

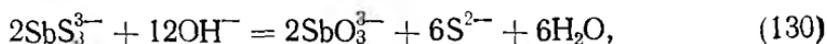
ленных минералов валентинита и сенармонтита Sb_2O_3 , сервантита Sb_2O_4 и др.

Из всех перечисленных минералов наибольший вред при цианировании причиняют антимонит, аурипигмент и реальгар. Присутствие в руде даже небольших количеств этих минералов значительно повышает расход цианида и, главное, резко снижает извлечение золота в цианистый раствор. Отрицательное влияние этих минералов связано с особенностями их взаимодействия со щелочными цианистыми растворами.

Не реагируя непосредственно с цианидом, антимонит и аурипигмент легко растворяются в щелочных растворах с образованием соответствующих окси- и тиосолей, например:



Образующаяся тиосолея частично взаимодействует со щелочью, давая ионы SbO_3^{3-} и S^{2-} :



а частично разлагается, образуя роданид и оксисоль:



Некоторое количество сульфидов сурьмы и мышьяка растворяется в образующейся сернистой щелочи:



Под действием растворенного кислорода анионы S^{2-} медленно превращаются в тиосульфат, сульфат и роданид по реакциям (107) — (109).

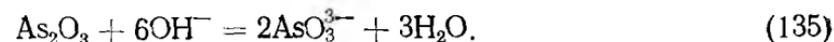
Арсениты в незначительной степени окисляются до арсенатов:



При разложении реальгара вначале происходит его окисление с образованием мышьяковистого ангидрида и As_2S_3 :



Оксид мышьяка (III) растворяется в щелочи:



а поведение As_2S_3 описывается вышеприведенными реакциями (129) — (133).

В результате протекания этих реакций в цианистых растворах накапливаются продукты разложения сульфидов

мышьяка и сурьмы. Как показали исследования И. Н. Плаксина, М. Д. Ивановского, Л. Н. Кузнецовой, В. И. Петренко и др., в присутствии растворимых соединений сурьмы и мышьяка на поверхности золота образуются тонкие, но очень плотные пленки, препятствующие подводу цианида и кислорода к поверхности золота и тем самым резко замедляющие процесс растворения. Это и является основной причиной технологических трудностей, которые возникают при переработке золотых руд, содержащих антимонит, аурипигмент и реальгар. Природа и механизм образования этих пленок окончательно не установлены. Предполагается только, что их образование связано главным образом с присутствием в цианистых растворах ионов SbS_3^{3-} , AsS_3^{3-} и S^{2-} .

Очевидно, что вредное влияние сурьмянистых и мышьяковистых минералов можно уменьшить, если процесс цианирования проводить в таких условиях, которые исключают или сводят к минимуму взаимодействие цианистых растворов с этими минералами. Изучение кинетики взаимодействия Sb_2S_3 , As_2S_3 и As_4S_4 со щелочными цианистыми растворами показало, что основной фактор, определяющий скорость перехода в раствор сурьмы и мышьяка, — концентрация защитной щелочи. Повышая или повышая рН цианистого раствора, можно регулировать скорость растворения в довольно широких пределах.

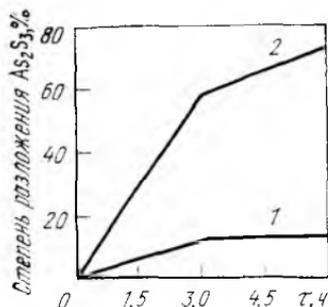


Рис. 53. Зависимость степени разложения аурипигмента от щелочности цианистого раствора:

1 — рН=10; 2 — рН=12

На рис. 53 показано влияние щелочности цианистого раствора на скорость разложения аурипигмента. Как видно из этого рисунка, уменьшение рН раствора существенно замедляет процесс разложения. То же самое наблюдается с реальгаром и антимонитом. Это важное обстоятельство иногда используют в практике цианирования сурьмянистых и мышьяковистых золотосодержащих руд, применяя цианистые растворы с возможно более низкой концентрацией защитной щелочи. Снижение концентрации продуктов разложения сульфидов сурьмы и мышьяка в цианистых растворах в этом случае повышает извлечение золота.

На рис. 54 показаны результаты цианирования золотой руды с добавкой аурипигмента и антимонита, обеспечиваю-

шей содержание в ней 0,25 % мышьяка или сурьмы в виде соответствующего минерала. В обоих случаях понижение концентрации щелочи повышает извлечение золота в цианистый раствор вследствие более медленного разложения минералов сурьмы и мышьяка.

Другая мера борьбы с отрицательным влиянием минералов сурьмы и мышьяка состоит в максимально быстром превращении вредных тиосолей и сульфид-ионов в относительно безвредные роданид-ионы. В обычных условиях циан-

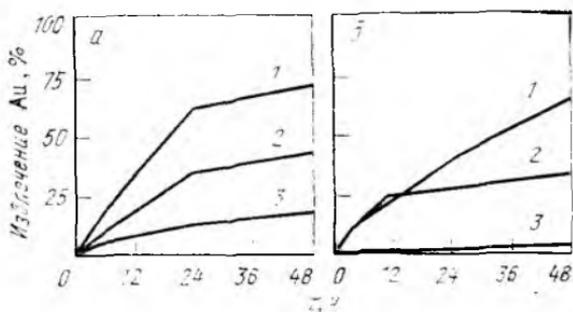
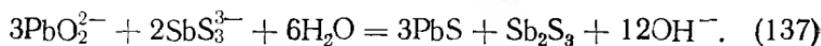
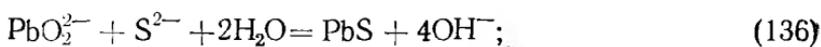


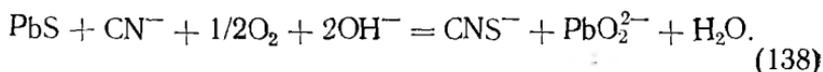
Рис. 54. Извлечение золота из руд, содержащих аурипигмент (а) и антимонит (б), при различной щелочности цианистых растворов:

1 — рН=10; 2 — рН=11; 3 — рН=12

нирования эти процессы идут очень медленно. Значительно-го увеличения скорости можно достичь введением в цианистый раствор небольшого количества растворимых солей свинца — азотнокислой или уксуснокислой. Механизм ускорения сводится, по-видимому, к тому, что свинец, образующий в щелочных растворах плюмбит-ион PbO_2^{2-} , связывает ионы S^{2-} , SbS_3^{3-} и AsS_3^{3-} в нерастворимый в воде сульфид:



Под действием кислорода сульфид свинца окисляется в цианистом растворе, давая ионы CNS^- и PbO_2^{2-} :



Образующийся плюмбит-ион осаждает новое количество ионов S^{2-} , SbS_3^{3-} и AsS_3^{3-} и т. д. до полного перевода их в ионы CNS^- .

Как видно из рис. 55, добавка $Pb(NO_3)_2$ при цианировании золотой руды, содержащей Sb_2S_3 и As_2S_3 , дает значительный эффект. Иногда вместо уксусного или азотнокислого свинца применяют более дешевый глет PbO .

Следует отметить, что арсенопирит, являющийся одним из распространенных минералов золотых руд, в отличие от аурипигмента, реальгара и антимонита практически не раз-

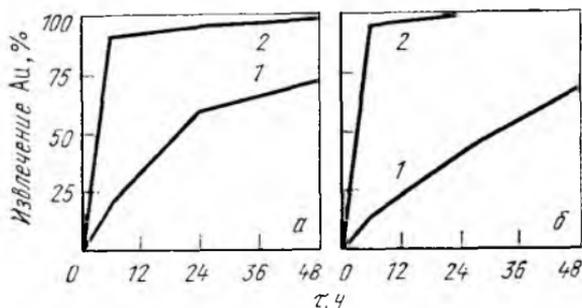


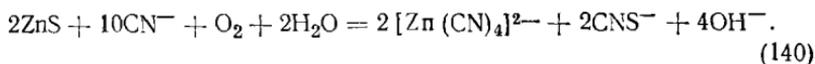
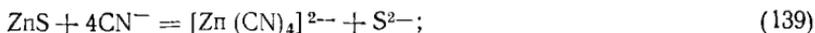
Рис. 55. Зависимость извлечения золота из руд, содержащих аурипигмент (а) и антимонит (б) от добавок азотнокислого свинца:

1 — без добавки $Pb(NO_3)_2$; 2 — 0,6 кг/т $Pb(NO_3)_2$;

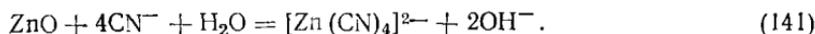
лагается в щелочных цианистых растворах и поэтому сам по себе не оказывает отрицательного влияния на извлечение золота при цианировании. Часто, однако, арсенопирит содержит тонкодисперсное золото, не вскрываемое даже при тонком измельчении. В этом случае используют иные методы, о которых будет сказано в гл. XVI.

Минералы цинка сравнительно редко присутствуют в золотых рудах и обычно существенно не влияют на процесс цианирования.

Сфалерит ZnS медленно взаимодействует с цианистыми растворами по реакциям



Значительно быстрее растворяются окисленные минералы — цинкит ZnO , смитсонит $ZnCO_3$ и др.:

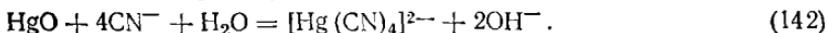


Минералы свинца часто присутствуют в золотых рудах. Галенит PbS по реакции (138) очень слабо взаимодействует с цианистыми растворами, образуя плюмбит- и роданид-ионы. Окисленные минералы растворяются значительно быстрее. Небольшие количества свинца, находясь в растворе, действуют положительно, уменьшая вредное дейст-

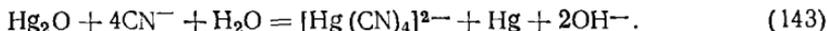
вие растворимых сульфидов. В некоторых случаях это обстоятельство используют на практике, добавляя к цианируемой руде небольшое количество глета или окисленной свинцовой руды¹.

Минералы ртути, такие как киноварь HgS , колорадоит HgTe и др., иногда входят в состав золотых руд. При цианировании хвостов амальгамации возможно присутствие некоторого количества металлической ртути, снесенной из амальгамационных аппаратов, и продуктов ее окисления.

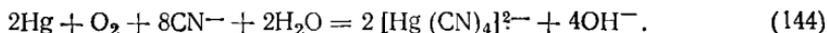
Оксид ртути HgO хорошо растворяется в цианистых растворах:



Из оксида ртути Hg_2O и хлористой ртути HgCl в раствор переходит только половина металла:



Металлическая ртуть в раствор переходит чрезвычайно медленно:



Сернистая ртуть HgS растворяется также очень медленно. Присутствие небольших количеств ртути в цианистых растворах, подобно соединениям свинца, уменьшает вредное действие сернистых щелочей.

«Утомляемость» *цианистых растворов*. Взаимодействие цианистых растворов с рудными минералами не только повышает расход цианида но и приводит к накоплению в растворах значительных количеств примесей. При многократном использовании растворов концентрация примесей может достигать особенно больших величин.

Такое накопление примесей приводит к уменьшению растворяющей способности цианистых растворов в отношении золота и серебра. Снижение активности цианистых растворов вследствие накапливания в них примесей называют утомляемостью цианистых растворов. После некоторого предела в накоплении примесей активность растворов не может быть восстановлена до первоначальной, несмотря на добавки свободного цианида.

Основная причина снижения активности грязных цианистых растворов — образование на поверхности благородных металлов различного рода пленок, тормозящих процесс растворения. Пленки образуются как в результате химического взаимодействия примесей с поверхностью благородных металлов, так и вследствие адсорбции поверхностно-активных веществ, присутствующих в растворе.

Тормозящее действие пленок зависит от их структуры (пористости) и толщины. В свою очередь пористость и толщина пленки определяются в основном природой и концентрацией примеси, вызывающей образование этой пленки. Так, по данным М. Д. Иваиовского, характер и механизм образования пленок в присутствии в цианистых растворах комплексных анионов меди, цинка и железа примерно одинаков: отрицательно заряженные анионы металла, такие как $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, адсорбируются поверхностью золота и серебра и удерживаются во внешней обкладке и диффузионной части двойного слоя, образуя экран, тормозящий процесс растворения. Существенное значение, особенно при низких концентрациях цианида, имеет также образование фазовой пленки простого цианида — CuCN , $\text{Zn}(\text{CN})_2$, $\text{Fe}(\text{CN})_2$. Однако пористость образующихся пленок отличается довольно сильно.

¹ Известны случаи, когда присутствие окисленных минералов свинца в золотосодержащих рудах делает их упорными. Причина упорности таких руд точно не установлена.

Наиболее плотная пленка, относительно трудно проициаемая для цианида и растворенного кислорода, образуется в присутствии комплексных соединений меди. Наоборот, соединения железа способствуют образованию рыхлой, хорошо проициаемой пленки. Соединения цинка занимают промежуточное положение. В соответствии с этим тормозящий эффект примесей возрастает в ряду железо — цинк — медь.

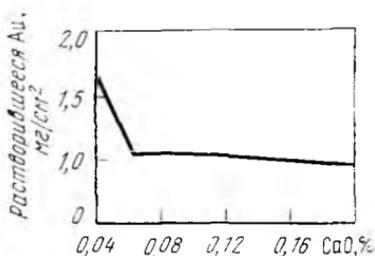


Рис. 56. Зависимость скорости растворения золота от концентрации извести

Как уже указывалось, очень плотная пленка, сильно замедляющая скорость растворения, образуется в присутствии в цианистых растворах соединений сурьмы и мышьяка. Поэтому утомляемость цианистых растворов при содержании в руде таких минералов, как стибнит, реальгар, аурипигмент, проявляется особенно сильно.

Активности растворов снижается также при введении в них защитной щелочи. Как видно из рис. 56 с повышением концентрации извести скорость растворения золота уменьшается.

Применение в качестве защитной щелочи едкого натра дает примерно такой же эффект. Снижение скорости растворения и в этом случае объясняется, видимо, тем, что на поверхности металла под действием щелочи образуется тонкая пленка. Природа этой пленки еще не установлена. Для уменьшения замедляющего действия защитной щелочи концентрацию ее следует поддерживать на минимальном уровне, необходимом для предотвращения гидролиза цианида.

Образующиеся на поверхности металла пленки могут частично удаляться в результате механического воздействия (например, при трении частиц друг о друга или о стенки аппарата). Поэтому утомляемость цианистых растворов проявляется по-разному в зависимости от способа выщелачивания. Наиболее сильно она сказывается в процессе перколяции, в меньшей степени — при агитации и особенно при выщелачивании в шаровых мельницах.

Явление утомляемости цианистых растворов весьма сложно и еще далеко не изучено. До сих пор, например, остается невыясненным механизм тормозящего действия примесей при их совместном присутствии, что собственно и происходит в реальных условиях цианирования. Этот, а также другие вопросы еще ждут своего разрешения.

Глава IX

ПРАКТИКА ЦИАНИРОВАНИЯ

§ 1. Методы цианирования

Цианистый процесс вошел в практику золотоизвлекательной промышленности в конце прошлого столетия, когда обогащательной и гидрометаллургической аппаратуры еще не существовало. Стоимость тонкого измельчения в то

время была высока, не были разработаны приемы непрерывного выщелачивания, обезвоживания и фильтрования больших масс тонкоизмельченного материала. Поэтому в первый период развития цианистого процесса использовали установки для обработки грубозернистого материала методом просачивания. Такой прием обработки не допускал присутствия в материале глины, илов и вообще тонкодисперсных частиц. Поэтому перед выщелачиванием просачиванием измельченную руду подвергали классификации (отмучиванию) для отделения мелких частиц (илов). Зернистую часть (пески) обрабатывали методом просачивания, а илы направляли в отвал или складировали для обработки в будущем.

По мере совершенствования гидрометаллургической аппаратуры (создание чанов с перемешиванием пульпы, фильтров, сгустителей и т. д.) был внедрен в практику и широко распространился процесс так называемого отдельного цианирования песков и илов. По этой схеме зернистую фракцию (пески) обрабатывали методом просачивания (перколяцией), иловую фракцию — методом перемешивания (агитацией).

С развитием техники измельчения, сгущения и фильтрования и с переходом к обработке руд с тонковкрапленным золотом тонкому измельчению стали подвергать всю массу руды и выщелачивать всю пульпу в чанах с интенсивным перемешиванием. Такой процесс называется полным иловым. Благодаря своим преимуществам (значительная скорость, высокое извлечение золота) этот процесс быстро получил широкое распространение. В настоящее время подавляющее большинство золотоизвлекательных предприятий работает по схеме полного илового процесса (с извлечением крупного золота методом гравитационного обогащения). Цианирование просачиванием утратило свое былое значение, и в настоящее время этот метод лишь изредка применяют для извлечения золота и серебра из бедных руд. Вместе с тем в последние годы довольно широко распространился метод кучного выщелачивания, являющийся по существу разновидностью выщелачивания просачиванием.

§ 2. Цианирование просачиванием

Цианирование просачиванием (перколяция) заключается в выщелачивании золота в результате естественного фильтрования цианистых растворов через слой золотосодержащей руды, помещенной в чан с ложным днищем. Поскольку

фильтрация раствора через слой тонкоизмельченного материала протекает очень медленно, этим методом обрабатывают лишь грубозернистые материалы. Отсюда следует, что цианирование просачиванием пригодно для переработки только таких руд, частицы которых являются сравнительно легко проницаемыми для цианистых растворов (имеют пористую структуру), а также для руд, в которых золото находится в основном по плоскостям раскалывания кусков. Золото должно быть достаточно мелкое. Обычно перколяции подвергают классифицированные пески с частицами крупностью 0,2—1 мм. В благоприятных случаях удовлетворительные результаты могут быть получены при выщелачивании дробленной руды (крупностью кусков до 10—15 мм).

Одним из важнейших показателей процесса, определяющим его длительность, является скорость просачивания, представляющая собой поток раствора через единицу площади поперечного сечения чана в единицу времени. Хорошей считается скорость просачивания свыше 50 л/(м²·ч). При скорости просачивания ниже 20 л/(м²·ч) применение перколяции нецелесообразно. Скорость просачивания зависит от многих факторов, из которых важнейшими являются природа цианируемого песка, его крупность и наличие в нем тонких фракций (илов). Кристаллический материал хорошо фильтрует раствор, даже при малых размерах частиц, если они более или менее однородны. Наоборот, аморфный материал слеживается плотным слоем и почти не пропускает раствор. Крупнозернистый песок при прочих равных условиях обладает большей скоростью фильтрации, чем мелкозернистый. При наличии в песке значительного количества илов последние забивают промежутки между крупными зёрнами, резко снижая скорость просачивания.

Чаны для выщелачивания просачиванием делают круглой или прямоугольной формы. На рис. 57 показан чан круглой формы. Он имеет ложное днище, представляющее собой решетку из брусьев, покрытую фильтровальной тканью. Высота чана составляет 2—4 м, диаметр до 12—14 м и более в зависимости от масштабов производства. Прямоугольные чаны имеют длину до 25 и ширину до 15 м. Вместимость чанов по пескам достигает 800—900 т.

Перед загрузкой в чан пески классифицируют для отделения илов, так как последние снижают скорость просачивания и, удерживая значительное количество влаги, затрудняют отмывку растворенного золота.

Пески обычно загружают в чан в виде пульпы. После заполнения чана загрузку обезвоживают фильтрацией через ложное днище. Применяют и сухие методы загрузки (ленточными транспортерами, грейферными кранами, автопогрузчиками и т. д.). При заполнении чана стремятся загрузить материал рыхлым слоем, так как это облегчает просачивание растворов и способствует аэрации песков. Необходимо также следить за тем, чтобы загружаемый материал имел одинаковую плотность и гидравлическое сопротивление по всему поперечному сечению чана. В противном случае просачивание раствора будет происходить на участках с минимальным гидравлическим сопротивлением, и часть материала останется невыщелоченной.

Обычно выщелачивание просачиванием осуществляют последовательно заливкой порций цианистых растворов убывающей концентрации. Первые крепкие растворы содержат 0,1—0,2 % NaCN, средние 0,05—0,08 и слабые 0,03—0,05 %.

Вначале в чан заливают крепкий раствор в количестве от 25 до 50 % массы сухих песков. После насыщения нагрузки раствором (при закрытом кране) и наполнения чана на 50—75 мм выше уровня песков осуществляют контакт песков с раствором в течение 6—24 ч. За это время нагрузка полностью пропитывается раствором, и в него переходит большая часть золота. После необходимой выдержки открывают сливной кран, дренируют крепкий раствор и нагрузку оставляют в течение 6—12 ч для аэрации песков («проветривание»). Далее следует заливка средних растворов (25—40 % массы сухих песков) и повторение всех операций. Обработку слабыми растворами

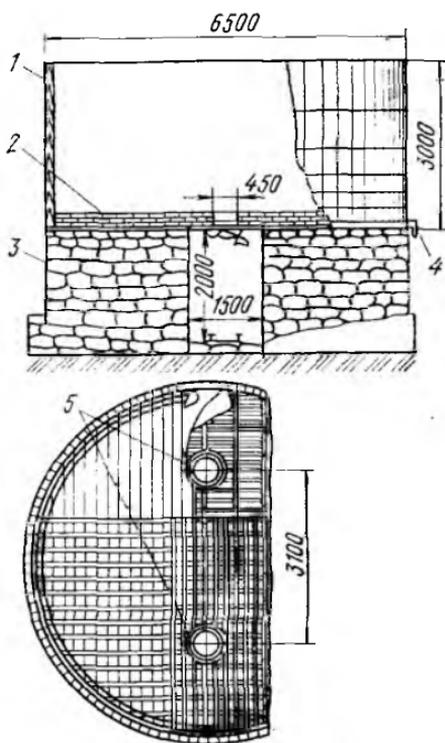


Рис. 57. Чан для цианирования просачиванием:

1 — корпус; 2 — ложное днище; 3 — фундамент; 4 — кран для выпуска золотосодержащих растворов; 5 — разгрузочные люки

(от 25 до 100 % массы сухих песков) выполняют главным образом для отмывки золота, растворенного в предыдущих циклах. Слабые растворы обычно подают при открытом сливном кране. Для окончательной отмывки растворенного золота нагрузку промывают водой (10—40 % массы сухих песков). Общее количество растворов и промывной воды обычно составляет 1—2 т на 1 т сухих песков.

Золотосодержащие растворы идут на осаждение золота. Выщелоченные и промытые пески выгружают сухим или гидравлическим способом. Сухую выгрузку осуществляют через специальные люки в днище чана, выгруженные пески поступают на ленточный конвейер или вагонетку и транспортируются в отвал. Их можно использовать для насыпки дамб при строительстве хвостохранилищ или для закладки выработанного пространства в рудниках. Наиболее экономична гидравлическая разгрузка, заключающаяся в вымывании песков струей воды через разгрузочные люки.

Продолжительность обработки песка зависит от скорости просачивания, количества растворов и режима обработки, определяемых вещественным и гранулометрическим составом песка, а также от уровня механизации операций загрузки и выгрузки чана. На практике продолжительность полной обработки одной загрузки песка в среднем составляет 4—8 сут. При обработке плохо классифицированных песков длительность операции может возрасти до 10 и даже 14 сут. Продолжительность обработки песков — важный технико-экономический фактор, так как им определяют размеры и стоимость оборудования, производительность предприятия и стоимость обработки.

Расход реагентов зависит от характера обрабатываемого материала и составляет 0,25—0,75 кг цианида и 1—2 кг извести на 1 т сухого песка.

В отдельных случаях выщелачивание просачиванием применяют непосредственно к рудам после их дробления до крупности 5—15 мм. Так как в дробленном материале присутствует значительное количество мелких фракций, снижающих скорость просачивания, рудную массу перед загрузкой в чаны иногда подвергают предварительному окомкованию. С этой целью руду: увлажняют, добавляют небольшое количество цемента (около 0,5 % массы руды), а также цианид и щелочь, и гранулируют в барабанном грануляторе. Окомкованный материал имеет пористую, весьма благоприятную для выщелачивания структуру. Это, а также то, что значительная часть золота взаимодействует с цианидом уже во время окомкования, транспортирования

и загрузки материала в чаны, способствует значительному сокращению продолжительности выщелачивания. Окомкование особенно целесообразно при переработке глинистых руд.

Выщелачивание просачиванием — несложный и дешевый способ цианирования. По сравнению с выщелачиванием перемешиванием он выгодно отличается простотой применяемого оборудования и малым расходом электроэнергии (отсутствуют энергоемкие операции тонкого измельчения и фильтрования). Недостатком этого способа является невысокое (обычно 70—80 %) извлечение золота и громоздкость оборудования, обусловленные необходимостью длительной обработки. В настоящее время этот способ иногда применяют для переработки бедных руд, когда затраты на тонкое измельчение руды не окупаются стоимостью дополнительно извлекаемого золота.

§ 3. Кучное выщелачивание

По своей сущности процесс кучного выщелачивания близок к процессу выщелачивания просачиванием. Он заключается в том, что руда, уложенная в виде штабеля (кучи) на специальном водонепроницаемом основании (площадке) орошается сверху цианистым раствором. При медленном просачивании раствора через слой руды происходит выщелачивание золота и серебра. Стекающий снизу раствор идет на осаждение благородных металлов.

Как и выщелачивание просачиванием, кучное выщелачивание пригодно для переработки пористых проницаемых для цианистого раствора руд, а также таких руд, в которых золото сконцентрировано, в основном, на внутренней поверхности трещин и потому доступно действию цианистого раствора. Золото в руде должно быть достаточно мелкое.

Обычно кучному выщелачиванию подвергают руду после дробления до крупности 5—20 мм. Однако иногда выщелачивают и не дробленную руду с размером кусков до 100 мм и более. Присутствие глинистых веществ снижает проницаемость кучи, замедляет выщелачивание и уменьшает извлечение золота. В таких случаях рекомендуется предварительно окомковать руду с небольшой добавкой цемента, цианида и щелочи.

Кучное выщелачивание проводят на открытом воздухе на специально подготовленных площадках (рис. 58). Для придания площадке водонепроницаемых свойств ее покрывают слоем бетона, асфальта или утрамбованной глины.

Иногда для этой цели используют пленки из синтетических материалов. Чтобы облегчить сток растворов, площадке обычно придают небольшой уклон ($2-4^\circ$).

На подготовленной площадке проводят отсыпку кучи. Эта операция — наиболее ответственная часть всей технологии. Отсыпку следует выполнять таким образом, чтобы руда в куче лежала однородной (без каналов), рыхлой и проницаемой для цианистых растворов массой. Обычно отсыпку ведут фронтальными погрузчиками или бульдозерами. Наиболее распространенная форма кучи — четырех-

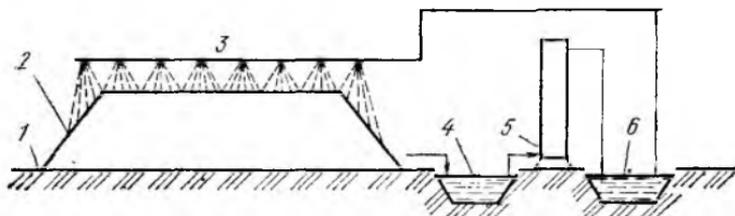


Рис. 58. Кучное выщелачивание:

1 — водопроницаемое основание; 2 — куча; 3 — разбрызгиватели; 4 — пруд-сборник для золотосодержащих растворов; 5 — установка для осаждения золота; 6 — пруд-сборник для обеззолоченного раствора

угольная усеченная пирамида. Высота куч изменяется от 3 до 10—15 м, а вместимость по руде может достигать 100—200 тыс. т.

Кучи орошают цианистым раствором с помощью специальных разбрызгивающих устройств (форсунок), установленных над ними. Скорость подачи раствора зависит от характера руды и может изменяться в широких пределах — от 0,15 до 3 м³ раствора на 1 м² поверхности кучи в сутки. Концентрация цианистого раствора 0,05—0,1 % NaCN, pH 10—11. В качестве защитной щелочи иногда применяют едкий натр, так как известь вызывает частое забивание разбрызгивателей.

Золотосодержащий раствор, вытекающий из основания кучи, стекает в облицованные пластиком дренажные канавки, проложенные рядом с кучей вдоль ее длинных сторон, и по ним отводится в пруд-сборник. Осаждение благородных металлов обычно осуществляют, сорбируя их активным углем. Обеззолоченный раствор подкрепляют по цианиду и щелочи и возвращают на выщелачивание.

По окончании выщелачивания кучу орошают водой для отмывки растворенного золота, и после дренирования промывного раствора выщелоченную руду транспортируют в отвал. Длительность всего цикла обработки, включая от-

сыпку кучи, орошение цианистым раствором, промывку водой, дренирование промывного раствора и разгрузку, составляет в среднем 30—90 сут. Извлечение золота и серебра обычно не превышает 50—70 %.

Процесс кучного выщелачивания отличается простотой технологии, весьма низкими капитальными и эксплуатационными затратами. Вместе с тем извлечение золота и серебра этим методом невысокое. С учетом этих факторов кучное выщелачивание применяют для переработки бедного сырья, содержащего 1—2 г/т золота, — забалансовых руд, вскрышных пород, старых отвалов золотоизвлекательных предприятий и т. д. Применение кучного выщелачивания экономически эффективно также для отработки относительно богатых, но не больших по запасам месторождений, для которых нецелесообразно строительство золотоизвлекательных фабрик.

С начала 70-х годов установки для кучного выщелачивания получили широкое распространение за рубежом и особенно в США. Это обусловлено тем, что в связи с повышением цен на золото в эксплуатацию стали вовлекать бедное сырье и небольшие по запасам месторождения, для которых кучное выщелачивание — наиболее рентабельный способ переработки.

§ 4. Цианирование перемешиванием

Общая характеристика процесса. Цианирование перемешиванием — значительно более эффективный процесс по сравнению с цианированием просачиванием. Это объясняется хорошим вскрытием выщелачиваемого золота (вследствие тонкого измельчения руды), благоприятными условиями диффузионного подвода ионов CN^- и молекул растворенного кислорода к поверхности золотин (вследствие интенсивного перемешивания), и энергичным наикислороживанием пульпы в процессе выщелачивания. Поэтому по скорости выщелачивания и полноте извлечения золота цианирование перемешиванием значительно превосходит цианирование просачиванием и кучное выщелачивание.

Необходимая степень измельчения руды зависит от крупности золота. В некоторых случаях (при тонковкрапленном золоте) руду подвергают весьма тонкому измельчению до —0,074 и даже —0,043 мм. Но если характер вкрапленности золота не требует такого измельчения, то цианируют пульпу с грубо измельченным материалом, например, до —0,3 мм.

После измельчения получаемая пульпа (слив классификатора) сильно разжижена ($J : T = 5 : 1$ и выше), поэтому для сокращения потребного объема гидрометаллургической аппаратуры ее предварительно сгущают. Сгущенный продукт подвергают цианированию перемешиванием при $J : T = (1 \div 2) : 1$. Золотосодержащий раствор отделяют декантацией или фильтрованием и направляют на осаждение золота. Хвосты после промывки идут в отвал.

Тонкое измельчение руды и фильтрование иловой пульпы — энергоемкие операции. Поэтому цианирование перемешиванием требует значительно более высокого расхода энергии по сравнению с цианированием просачиванием и кучным выщелачиванием.

Сгущение — следующий после измельчения этап обработки пульпы. Оно состоит в частичном обезвоживании пульпы отстаиванием — оседанием твердых частиц на дно чана-сгустителя и сливом осветленного раствора. В большинстве случаев в осевшем материале остается около 50 % воды, что соответствует отношению $J : T = 1 : 1$. Предел сгущения зависит от крупности, плотности и физико-химических свойств измельченных частиц обрабатываемой руды.

Содержащиеся в пульпе частицы обычно сильно различаются по размерам. Наряду со сравнительно крупными зернистыми частицами (свыше 0,1 мм) в пульпе обычно содержится значительное количество частиц размером в несколько микронов и даже мельче ($< 0,001$ мм). Более крупные частицы оседают быстрее, мелкие в течение долгого времени удерживаются во взвешенном состоянии.

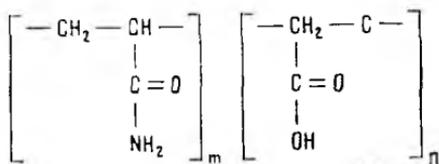
Тонкие частицы рудных пульп, по размерам не принадлежащие к истинным коллоидам, часто являются носителями коллоидных свойств. Такие свойства проявляют глинистые вещества, шламистые фракции сульфидных минералов, многие окисленные минералы тяжелых металлов и др. Пептизация таких минеральных частиц сильно затрудняет процесс сгущения рудных пульп.

Как известно, пептизация возникает в результате адсорбции на поверхности коллоидных частиц ионов одного и того же знака. В результате этого частицы приобретают одноименные заряды, а в жидкой фазе остается избыток ионов противоположного знака. Одноименно заряженные частицы, отталкиваясь, остаются во взвешенном состоянии и не оседают. В этом случае для улучшения отстаивания необходимо укрупнить частицы в агрегаты (хлопья). Агрегация может быть достигнута коагуляцией электролитами или флокуляцией полимерами.

Для коагуляции в пульпу вводят электролит, образующий в растворе ионы, обладающие способностью адсорбироваться на поверхности частиц и имеющие заряд, противоположный заряду первоначально адсорбированных ионов, создающих устойчивость системы. При введении коагулянта заряды дисперсных частиц нейтрализуются, и под действием сил Ван-дер-Ваальса частицы слипаются в крупные, быстро оседающие агрегаты. В качестве коагулянта в цианистом процессе используют известь, одновременно выполняющую роль защитной щелочи.

Для флокуляции в пульпу вводят какой-либо полимер, большие молекулы (или мицеллы) которого адсорбируются на активных участках

одновременно нескольких твердых частиц, связывая их с помощью образующихся «мостиков» в крупные агрегаты («мостиковая» флокуляция). В отечественной практике для флокуляции пульп широко используют полиакриламид (ПАА), являющийся катионно-анионным полиэлектролитом и имеющий структурную формулу



Длинные молекулы ПАА (длиной в несколько микрометров) адсорбируются на активных участках сразу нескольких твердых частиц, связывая их во флокулу. Полиакриламид значительно ускоряет отстаивание пульпы. Введение его в количестве около 10 г на 1 т руды увеличивает скорость осаждения в 2—4 раза.

Сгущение пульпы осуществляют в сгустителях (рис. 59). Пульпу подают в центр аппарата. Осевший уплотненный осадок перемещается гребками к разгрузочному отверстию в центре сгустителя, откуда откачивается насосом к месту назначения (в выщелачивательный чан, на фильтр и т. д.). Осветленный раствор поднимается вверх и сливается через край сгустителя в кольцевой желоб и далее в соответствующий сборник. Скорости поступления пульпы и слива регулируют таким образом, чтобы слив из сгустителя был практически прозрачным.

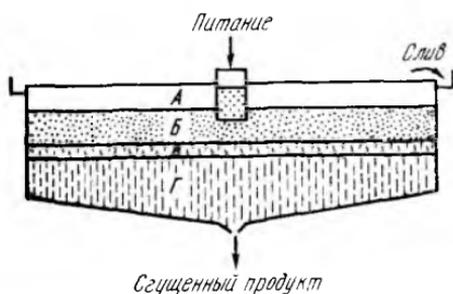


Рис. 59. Процесс сгущения, зоны:

А — осветленной жидкости; Б — осаждения; В — переходная; Г — уплотнения

В процессе отстаивания пульпа проходит две главные фазы: отстаивание твердых частиц и осветление раствора и уплотнение, или сжатие осадка. Фаза отстаивания характеризуется такой плотностью пульпы, при которой частицы (агрегаты) свободно осаждаются под действием силы тяжести с постепенно уменьшающейся скоростью до тех пор, пока не будет достигнута критическая точка, на которой заканчивается осаждение и начинается уплотнение осадка. Фаза уплотнения, или сжатия осадка характеризуется настолько тесным расположением частиц (агрегатов), что они собственно не осаждаются, а сжимаются, причем жидкость, заключенная в осадке, выжимается и выходит по образующимся каналам в выше расположенные слои более жидкой пульпы. На переход сгущения в фазу уплотнения указывает резкое замедление скорости отстаивания и образование каналов чистого раствора в сгущенном продукте.

Соответственно этой схеме в сгустителях различают четыре зоны (см. рис. 59): А — осветненной жидкости; Б — осаждения; В — переходная; Г — уплотнения. Переход от зоны осаждения к зоне уплотнения происходит при определенной плотности пульпы, зависящей от природы сгущаемого материала и присутствия в растворе коагулянтов или фло-

кулянтов. Для большинства пульп этот переход наступает при плотности пульпы, соответствующей содержанию твердого $25-33\%$ ($Ж:Т \approx 2+3:1$). В сгущенном продукте, разгружаемом из сгустителя, содержание твердого составляет обычно $40-50\%$, т. е. $Ж:Т=1,5 \div (1:1)$.

На золотоизвлекательных предприятиях наибольшее распространение получили непрерывнодействующие одноярусные сгустители с цент-

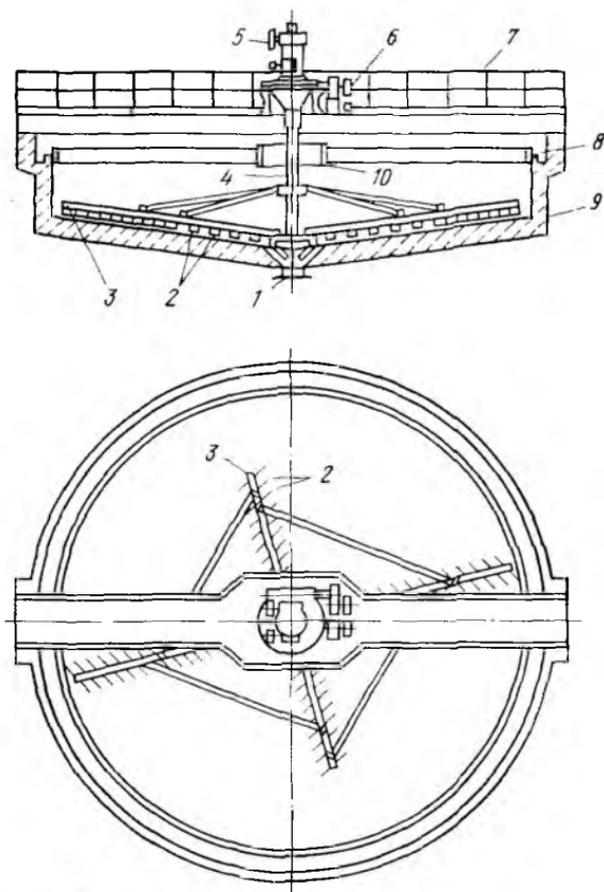


Рис. 60. Сгуститель с центральным приводом

ральным приводом. Сгуститель (рис. 60) представляет собой невысокий цилиндрический чан 9 с плоским или слегка коническим дном и кольцевым желобом 8 около верхнего края. Чаны больших сгустителей изготовляют из бетона, малых — из стальных листов или дерева. В центре сгустителя находится подвешенный вертикальный вал 4, к наклонным радиальным граблям 3 которого прикреплены короткие гребки 2. Вал вращается от приводного механизма 6 и вместе с ним закреплен на ферме 7. Во избежание поломок при перегрузках вал может подниматься (автоматически или вручную) с помощью механизма 5. Сгущаемая

Т а б л и ц а 8. Техническая характеристика сгустителей с центральным приводом

Диаметр чана, мм	Площадь сгущения, м ²	Глубина чана в центре, мм	Время одного оборота граблии, мин	Мощность электродвигателя, кВт
4 000	12	2500	3	1,1
6 000	28	2500	4	2,2
9 000	60	3000	5	3,0
12 000	110	3000	6	3,0
15 000	175	3000	7,5	4,0
18 000	250	3600	9	4,0
25 000	500	4000	11—45	1,9×2
30 000	700	4000	11—45	3,3×2
50 000	1950	5000	15, 18, 26, 33	5,5×2

пульпа непрерывно поступает в загрузочный стакан 10. Нижний край последнего заглублен на 0,5—1 м по отношению к уровню слива, благодаря чему предотвращается взмучивание пульпы. Осаждающийся на дно сгустителя материал с помощью гребков постепенно перемещается к разгрузочному отверстию 1, из которого откачивается диафрагмовым или центробежным песковым насосом. Окружная скорость движения граблии невелика (~0,1 м/с), поэтому перемещение гребков по дну аппарата не нарушает процесс отстаивания. Осветленная жидкость переливается в кольцевой желоб и по нему отводится из сгустителя.

Производительность сгустителя зависит не от его высоты, а от скорости осаждения и свободной поверхности аппарата. Поэтому сгустители имеют большую площадь при относительно малой высоте. Техническая характеристика сгустителей с центральным приводом приведена в табл. 8.

В цианистом процессе при сгущении пульпы, содержащей 75—90 % зерен —0,074 мм, и при начальном Ж:Т в диапазоне от 9:1 до 4:1 удельная площадь сгущения составляет 0,4—0,6 м² на 1 т твердого в сутки. При сгущении глинистых материалов удельная площадь может возрастать до 1,5—2,0 м² на 1 т твердого в сутки.

Достоинством сгустителей является непрерывность действия, малый расход электроэнергии, простота конструкции и обслуживания. Основной недостаток этих аппаратов — их громоздкость и, следовательно, большой объем занимаемых производственных площадей. Поэтому, если позволяют климатические условия, сгустители устанавливают на открытом воздухе.

Выщелачивание. Рудные пульпы, поступающие на цианирование перемешиванием, имеют повышенную (по сравнению с водными растворами) вязкость, что затрудняет диффузию ионов CN⁻ и молекул растворенного кислорода к поверхности растворяющихся золотин. Кроме того, сульфидные минералы, часто присутствующие в золотых рудах, довольно легко окисляются растворенным кислородом, в результате чего его концентрация в жидкой фазе пульпы может стать значительно ниже равновесной (при данной

температуре и парциальном давлении кислорода). Это также замедляет растворение золота. Поэтому при цианировании тонкодисперсных пульп особое значение имеет энергичное перемешивание и непрерывное насыщение пульпы кислородом воздуха.

Процесс ведут при концентрации NaCN , составляющей 0,01—0,1 % (чаще всего 0,02—0,05 %) и концентрации CaO , равной 0,01—0,03 % (рН 9—11). Цианистые растворы не агрессивны, поэтому для изготовления оборудования

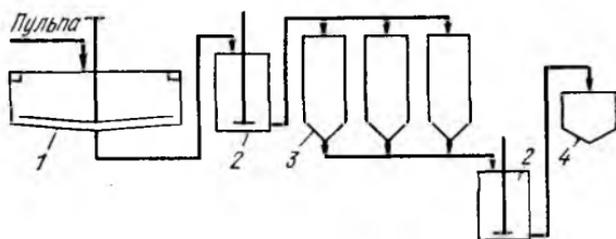


Рис. 61. Периодическое цианирование:

1 — сгуститель; 2 — чан-сборник; 3 — чан для перемешивания; 4 — фильтр

применяют такие доступные материалы, как обычная углеродистая сталь, чугун и т. п.

Важным параметром выщелачивания является отношение $\text{Ж} : \text{Т}$ в пульпе. Вообще говоря, целесообразно вести процесс при минимальном разжижении пульпы, так как при этом требуется минимальный объем аппаратуры, сокращаются затраты на перемешивание и фильтрование пульпы. Однако, цианирование чрезмерно густых пульп протекает медленно и неполно вследствие низкой скорости диффузии реагентов к поверхности золота. На практике оптимальное отношение $\text{Ж} : \text{Т}$ устанавливают эмпирически, принимая во внимание перечисленные факторы. Обычно цианирование кварцевых (кристаллических) руд ведут при $\text{Ж} : \text{Т} = 1,2 \div (1,5 : 1)$. При цианировании глинистых руд разжижение пульпы увеличивают до $\text{Ж} : \text{Т} = 2 \div (2,5 : 1)$.

Процесс выщелачивания осуществляют в периодическом или непрерывном режиме.

При цианировании в периодическом режиме пульпу периодически отдельными порциями закачивают в параллельно работающие аппараты для выщелачивания (рис. 61). После перемешивания в течение определенного времени, необходимого для перевода золота в раствор, пульпу выпускают или перекачивают в чан-сборник, а в выщелачива-

тельные аппараты закачивают новую порцию пульпы. В чаше-сборнике выщелоченная пульпа накапливается и поддерживается во взвешенном состоянии до поступления в последующую стадию обработки (фильтрование).

При непрерывном выщелачивании пульпа поступает в цепочку (каскад) из последовательно соединенных аппаратов, где она перемешивается (рис. 62). Средняя продол-

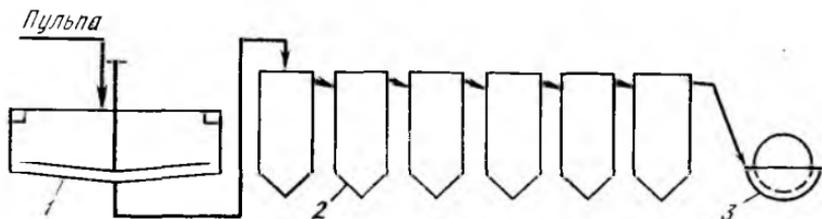


Рис. 62. Непрерывное цианирование:

1 — сгуститель; 2 — чаш для перемешивания; 3 — фильтр

жительность пребывания пульпы в каскаде определяется уравнением, ч

$$\tau = V/Q, \quad (145)$$

где V — суммарный объем всех аппаратов в каскаде, м^3 ;
 Q — поток пульпы, $\text{м}^3/\text{ч}$.

Очевидно, что значение τ должно быть достаточным для перевода в раствор всего золота. Число аппаратов в каскаде обычно выбирают не менее 4—6 (лучше 8—12). При меньшем числе аппаратов весьма велика дисперсия (разброс) времени пребывания отдельных частиц относительно среднего значения τ , определяемого уравнением (145). Другими словами, при малом числе аппаратов значительная доля частиц выщелачиваемой руды «проскакивает» все аппараты за время, недостаточное для перевода всего золота в раствор, а значительная доля задерживается в каскаде излишне долго, т. е. дольше, чем необходимо для полного выщелачивания золота. И то, и другое нежелательно, так как снижает извлечение золота и ухудшает эффективность использования объема аппаратуры. Непрерывно действующая система выщелачивания обычно соединяется с непрерывной системой отделения золотосодержащего раствора.

По сравнению с периодической непрерывная система выщелачивания имеет следующие основные преимущества: 1) возможность полной автоматизации; 2) меньшее коли-

чество обслуживающего персонала; 3) более эффективное использование чанов (отсутствуют операции закачки и опорожнения); 4) меньшая мощность двигателей и насосов для перекачки пульпы. Поэтому в современной практике в подавляющем большинстве случаев применяют схему непрерывного выщелачивания.

По принципу действия чаны для цианирования перемешиванием подразделяют на следующие типы:

- 1) с механическим перемешиванием;
- 2) с пневматическим перемешиванием;
- 3) с пневмомеханическим перемешиванием.

К первому типу относятся чаны-сборники (мутилки) и чаны с импеллерной мешалкой.

Чаны-сборники представляют собой простейший тип аппаратов; их используют для накапливания и поддержания пульпы во взвешенном состоянии. Перемешивание в них осуществляется простой крестовиной, насаженной на вертикальный вал.

Чан с импеллерной мешалкой (рис. 63) представляет собой аппарат, в центре которого расположена широкая труба 1 (диффузор) с циркуляционными патрубками 2. Через трубу проходит вертикальный вал 3 с импеллером 5. Вал приводится во вращение от электродвигателя 6. В нижней своей части труба 1 имеет защитный диск 11, предохраняющий импеллер от заиливания при остановке мешалки. Пульпа поступает в агитатор по лотку 12 или по трубе 4 непосредственно в трубу 1. Выпуск пульпы производится через штуцер 7 в сливной карман 8. Для разгрузки песковой фракции служит труба 9.

При работе аппарата импеллер затягивает пульпу через циркуляционные патрубки вниз по центральной трубе, образуя воронку засасывания. В эту воронку засасывается также воздух в виде большой массы мелких пузырьков, благодаря чему происходит интенсивная аэрация пульпы. Вращающийся импеллер отбрасывает опускающуюся по центральной трубе пульпу и поддерживает ее во взмученном состоянии. Поднимающаяся пульпа вновь засасывается через боковые патрубки в центральную трубу, и таким образом устанавливается непрерывная циркуляция пульпы в аппарате. Характер циркуляции можно изменить, перемещая вверх или вниз подвижной воротник 10, имеющийся в верхней части трубы 1. Основным достоинством чанов с импеллерной мешалкой является весьма высокая интенсивность аэрации и перемешивания пульпы. Однако вследствие высокого расхода электроэнергии применение этих

аппаратов в золотоизвлекательной промышленности ограничено.

Основным типом чанов с пневматическим перемешиванием является весьма распространенный аппарат с центральным аэролифтом — пачук (рис. 64). Пачук представляет собой высокий цилиндрический чан с коническим дни-

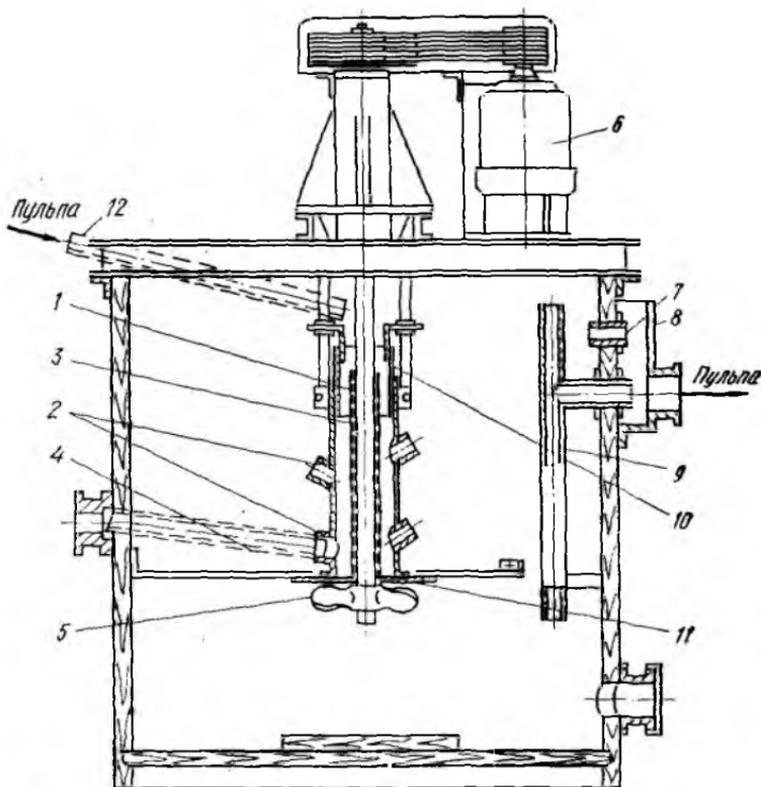


Рис. 63. Чан с импеллерной мешалкой

щем. Высота чана обычно в 3—4 раза превышает диаметр. В центре чана расположен аэролифт (циркулятор) 2. Последний представляет собой широкую открытую с обоих концов трубу, в нижней части которой предусмотрена воздушная рубашка 4. По трубе 3 в рубашку подают сжатый воздух, который через прорези 5 поступает в виде отдельных пузырьков в трубу 2. Находящаяся здесь пульпа смешивается с воздухом, образуя воздушно-пульповую смесь, плотность которой меньше, чем плотность пульпы. Поэтому

смесь поднимается кверху и выливается через верхний край трубы 2. Более плотная, не содержащая пузырьков воздуха пульпа поступает в трубу снизу. Таким образом в аппарате устанавливается непрерывная циркуляция пульпы. При

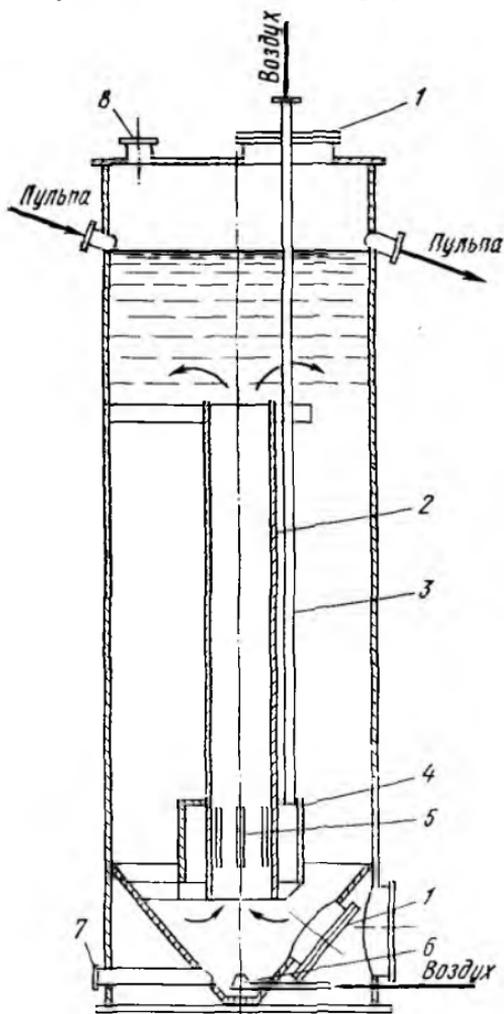


Рис. 64. Пачук:

1 — люк для ремонта аппарата; 2 — аэролифт; 3 — труба для подачи сжатого воздуха; 4 — воздушная рубашка; 5 — прорези; 6 — диспергатор; 7 — штуцер для опорожнения аппарата; 8 — патрубок для вытяжной вентиляции

нарушении режима перемешивания (например, в случае прекращения подачи воздуха) нижняя часть аппарата может забиться осевшими твердыми частицами. Для их взмучивания служит диспергатор 6, с помощью которого в нижнюю часть конического днища при необходимости можно подать сжатый воздух.

Расход воздуха в пачуках лежит в пределах от 1 до 3 м³/мин на 100 м³ рабочего объема аппарата. Давление воздуха зависит от высоты аппарата и плотности пульпы; обычно оно составляет 200—400 кПа.

Пачуки широко применяют как в отечественной, так и в зарубежной золотоизвлекательной промышленности. Преимущества аппаратов этого типа состоят в возможности перемешивания весьма густых пульп (с содержанием твердого до 50—60%), простоте

устройства (отсутствуют движущиеся части) и интенсивной аэрации пульпы. Последнее обусловлено поступлением в аппарат воздуха при давлении выше атмосферного, что существенно увеличивает концентрацию кислорода в жидкой

фазе пульпы. Техническая характеристика пачуков приведена ниже (V_p , D , H — вместимость, диаметр, высота соответственно):

V_p , м ³	2	25	50	75	100	200	500
D , м.....	1	2,2	2,6	3,2	3,4	4,0	5,6
H , м.....	3	7,0	10	10	12	17	22
H/D	3,0	3,2	3,8	3,1	3,5	4,2	3,9

К аппаратам с пнеумомеханическим перемешиванием относится часто применяемый чан с центральным аэролифтом и гребковой мешалкой (рис. 65). Он представляет собой цилиндрический сосуд с плоским дном. В центре чана

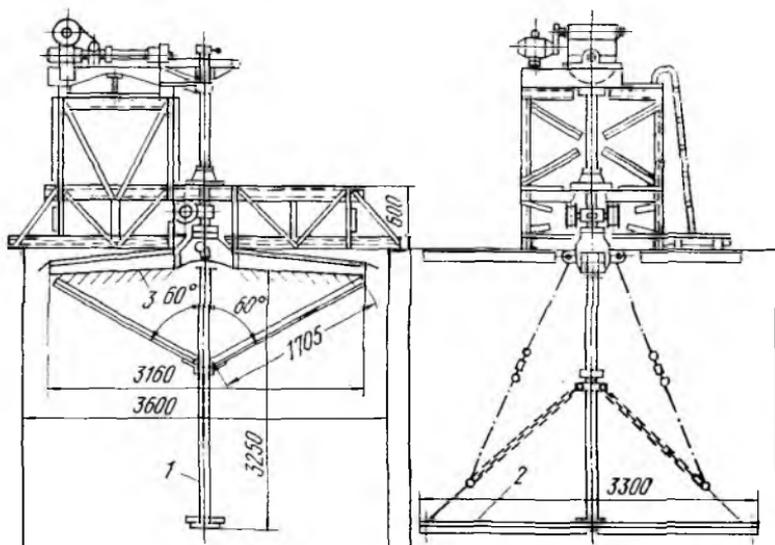


Рис. 65. Чан с центральным аэролифтом и гребковой мешалкой

находится аэролифтная труба 1, на нижнем конце которой расположена гребковая мешалка 2. В аэролифтную трубу сверху введена труба для подачи сжатого воздуха. От верхнего конца аэролифта отходят два распределительных желоба 3, расположенные с небольшим уклоном к периферии чана, имеющие ряд отверстий по дну. Желоба расположены перпендикулярно к направлению гребель и остаются все время над поверхностью пульпы.

При медленном вращении центральной трубы (3—6 об/мин) гребковая мешалка перемещает осевшие на дно

Таблица 9. Техническая характеристика чанов с центральным аэролифтом и гребковой мешалкой

Рабочий объем, м ³	Диаметр, мм	Высота, мм	Частота вращения, об/мин	Мощность электродвигателя, кВт	Расход воздуха, м ³ /мин	Давление воздуха, кПа
55	4500	4500	3—6	2—3	0,6—0,8	100—140
100	6000	4500	3—6	3—5	0,9—1,2	120—160
250	8000	6000	3—4	5	1,8—2,2	150—200

аппарата твердые частицы пульпы к центру чана, где они засасываются в аэролифтную трубу. Поднимаемая аэролифтом пульпа переливается в распределительные желобы и, вытекая при вращении желобов через отверстия в их днище, распределяется по поверхности чана. Твердые частицы вновь осаждаются на дно аппарата, подгребаются к аэролифтной трубе, и таким образом устанавливается непрерывная циркуляция пульпы.

Основное достоинство этих аппаратов — их небольшая высота и хорошая аэрация пульпы. К недостаткам этих чанов относится постепенное накопление в них крупных тяжелых частиц, что заставляет периодически прибегать к очистке аппарата. Техническая характеристика чанов с центральным аэролифтом и гребковой мешалкой дана в табл. 9.

Кроме перечисленных аппаратов, в практике цианирования применяют и другие. Золотосодержащие материалы с повышенным содержанием сульфидов, а также теллуристые руды, цианирование которых сопровождается увеличением расхода кислорода, иногда выщелачивают во флотационных машинах. Последние обеспечивают высокую интенсивность перемешивания и хорошую аэрацию пульпы, что ускоряет цианирование и повышает извлечение золота.

Нередко измельчение золотосодержащих руд ведут в оборотном цианистом растворе. В этом случае значительная часть золота выщелачивается уже при измельчении; золотосодержащий раствор направляют на осаждение золота, а гущенистую пульпу довыщелачивают в агитаторах.

Перспективными аппаратами для цианирования являются пульсационные колонны, разработанные под руководством С. М. Карпачевой. Пульсационная колонна (рис. 66) имеет высокий цилиндрический корпус 1 с коническим днищем 6 и находящуюся внутри тарельчатую насадку. Последняя представляет собой набор дисков (тарелок) 2 со множеством прямоугольных отверстий. Короткие стороны отверстий имеют отогнутые вверх и вниз лопатки, при этом на соседних дисках лопатки направлены в противоположные стороны. Цианируемая пульпа подается в колонну сверху и стекает по насадке вниз. Пульсация создается с помощью пневматического пульсатора 3. Вырабатываемые им

импульсы сжатого воздуха поступают в пульсационную камеру 5, где передаются находящейся в колонне пульпе. Вследствие наложения пульсаций на движущуюся вниз пульпу последняя протекает через отверстия насадки в виде множества микровихрей и приобретает вращательное движение, направление которого зависит от расположения лопаток и направления импульса. Так как направление лопаток на дисках чередуется, то вращение пульпы в соседних межтарельчатых пространствах происходит в противоположных направлениях. Результатирующим является спиралевидное движение пульпы по высоте колонны.

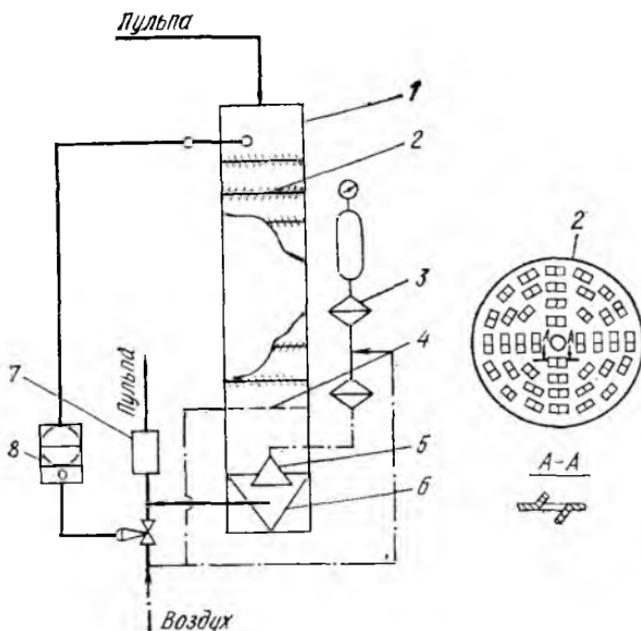


Рис. 66. Пульсационная колонна:

1 — корпус; 2 — тарелка; 3 — пневматический пульсатор; 4 — распределительное устройство для подачи воздуха; 5 — пульсационная камера; 6 — днище; 7 — аэролифт; 8 — регулятор уровня

Аэрация пульпы создается воздухом, подаваемым через распределительное устройство 4. Разгрузка пульпы производится из нижней части колонны с помощью аэролифта 7. Постоянство уровня пульпы в аппарате поддерживается регулятором 8, управляющим подачей сжатого воздуха в аэролифт.

Достоинством пульсационных колонн является высокая интенсивность перемешивания и упорядоченный гидродинамический режим, близкий к режиму идеального вытеснения. Последнее позволяет выдерживать пульпу в реакционном объеме в течение требуемого интервала времени (т. е. свести к минимуму явления проскока и передержки пульпы), что наряду с высокой интенсивностью перемешивания значительно сокращает необходимое число и объем аппаратов и в ряде случаев повышает извлечение золота.

ОТДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ ОТ ХВОСТОВ

§ 1. Декантация

В результате цианирования получают пульпу, состоящую из золотосодержащего раствора и хвостов цианирования. Для отделения растворов от хвостов применяют декантацию и фильтрацию (фильтование).

Периодическая декантация. Пульпу после перемешивания переводят в декантационный чан, где твердые частицы осаждаются, а осветленный раствор декантируется (сливается) через сифонное приспособление с поплавком, находящимся на поверхности жидкости. Осевший на дне чана материал содержит значительное количество золотосодержащего раствора (обычно $Ж:Т=1:1$). Для отделения этого раствора сгущенный материал вновь переводят в агитатор, добавляют слабый цианистый раствор и подвергают перемешиванию — репульпации. Затем пульпу снова переводят в декантационный чан, декантируют осветленный раствор и повторяют операции до тех пор, пока практически полностью не отмоют растворенное золото.

Богатые золотосодержащие растворы идут на осаждение золота. Бедные растворы, полученные при второй, третьей и последующих промывках, используют как оборотные для промывки следующей порции хвостов цианирования. Таким образом осуществляется принцип противотока, позволяющий получать хорошую степень отмывки растворенного золота при ограниченном объеме промывных растворов.

Число промывок, которым должны быть подвергнуты хвосты для возможно полного извлечения растворенного золота, зависит от концентрации золота в растворе, объема растворов, применяемых при каждой репульпации, и количества раствора, остающегося в хвостах после декантации.

Рассчитаем степень отмывки растворенного золота при периодической декантации. Предположим, что все золото, которое может перейти в раствор, растворяется в процессе перемешивания; последующие операции репульпации хвостов с целью отмывки растворенного золота не приводят к сколько-нибудь заметному растворению золота. Примем следующие обозначения: S — общее количество растворов, приходящееся на обработку 1 т сухого материала (включая влагу, с которой материал поступает в перемешиватель), t ; m — количество раствора, удерживаемого материалом после каждой декантации, t ; $a, b, c \dots l$ — коли-

чество раствора, декантируемого после каждой репульпации, т. т. е.
 $S = a + b + c + \dots + l + m$.

Тогда перед первой декантацией в материале будет раствора $a + m$ тонны, перед второй $b + m$ тонны и т. д.

После первой декантации степень отмывки золота ϵ_1 (в долях единицы) составит $\epsilon_1 = a / (a + m)$.

Остается растворенного золота в хвостах $1 - [a / (a + m)] = m / (a + m)$. После второй декантации степень отмывки золота:

$$\epsilon_2 = m / (a + m) \cdot b / (b + m) = mb / [(a + m)(b + m)].$$

Остается растворенного золота в хвостах

$$\frac{m}{a + m} - \frac{mb}{(a + m)(b + m)} = \frac{m^2}{(a + m)(b + m)}.$$

После третьей декантации степень отмывки золота

$$\epsilon_3 = m^2 c / [(a + m)(b + m)(c + m)].$$

Остается растворенного золота в хвостах

$$m^3 / [(a + m)(b + m)(c + m)].$$

Аналогично после n -ной декантации степень **отмывки** золота

$$\epsilon = m^{n-1} l / [(a + m)(b + m) \dots (l + m)].$$

Остается растворенного золота в хвостах

$$m^n / [(a + m)(b + m) \dots (l + m)].$$

Следовательно, полная степень отмывки равна

$$\epsilon = 1 - \frac{m^n}{(a + m)(b + m) \dots (l + m)}.$$

В частном случае при $a = b = c \dots = l = q$ полная степень **отмывки** золота составит

$$\epsilon = 1 - \frac{m^n}{(q + m)^n} = \frac{(q + m)^n - m^n}{(q + m)^n}.$$

Пример. Число декантаций (промывок) $n = 3$.

Количество раствора на 1 т сухого материала, декантируемое каждый раз, $q = 3m$.

Количество раствора, задерживаемое 1 т материала, $m = 1$ т.

Общее извлечение растворенного золота при промывке составит

$$\epsilon = \frac{(3 + 1)^3 - 1^3}{(3 + 1)^3} = 0,984, \text{ или } 98,4\%.$$

Рассматриваемый процесс, как и всякий периодический, обладает рядом существенных недостатков, ограничивающих его применение. В настоящее время процесс периодической декантации иногда применяют при цианировании небольших количеств богатых золотом концентратов.

В этом случае операции перемешивания и декантации проводят в одних и тех же аппаратах.

Непрерывную противоточную декантацию в системе сгустителей используют в ряде случаев, когда обрабатываемые руды не содержат значительного количества глинистых веществ и легко сгущаются. Пульпа после цианирования поступает в систему из нескольких последовательно расположенных сгустителей (рис. 67). Сгущенный продукт перекачивается последовательно из первого сгустителя во

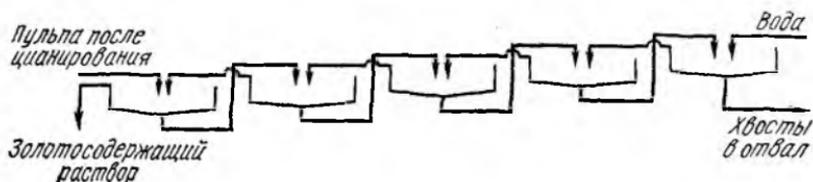


Рис. 67. Непрерывная противоточная декантация

второй, из второго — в третий и т. д. Из последнего сгустителя отмытые хвосты транспортируют в отвал. Твердый материал (хвосты) последовательно промывается растворами с убывающей концентрацией золота: в первом сгустителе — сливом второго сгустителя, во втором — сливом третьего и т. д. В последнем сгустителе промывку осуществляют подаваемой сюда чистой водой. Таким образом, направление движения хвостов цианирования противоположно движению промывных растворов, т. е. выполняется принцип противотока. Твердый материал, поступающий из сгустителя в сгуститель, постепенно отдает находящееся в растворенном состоянии золото промывным растворам, а последние, двигаясь во встречном направлении, постепенно обогащаются золотом. Число стадий промывки выбирают, исходя из необходимости достижения желаемой степени отмывки золота, и обычно оно не превышает четырех — пяти.

Сгустители в этой схеме располагают каскадно с повышением от первого к последнему. Это позволяет перемещать промывные растворы самотеком. Сгущенный материал перекачивают из сгустителя в сгуститель с помощью насосов.

Пример. Рассчитаем степень отмывки растворенного золота при использовании метода непрерывной противоточной декантации. Один из возможных вариантов схемы изображен на рис. 68. Буквами V, W, X, Y и Z обозначены соответствующие сгустители. В рассматриваемом случае измельчение руды ведут в обратном цианистом растворе, поэтому значительная часть золота растворяется в процессе измельчения.

Довыщелачивание золота происходит в агитаторах. Выщелоченная пульпа промывается в системе из четырех промывных сгустителей *W, X, Y* и *Z*. Для отмывки золота используют обеззолоченные цианистые растворы, получаемые после осаждения золота цинком. Так как эти растворы все же содержат небольшое количество золота, то подача их предусмотрена не в последний, а в предпоследний сгуститель *Y*, что позволяет частично доизвлечь вносимое ими золото. В последний сгуститель *Z* подается чистая вода.

Пусть поток руды составляет 100 т/ч. Для расчета потока растворов примем следующие содержания твердого в пульпе, %:

при выщелачивании	33,3 (Ж:Т=2:1)
в сгущенных продуктах всех сгустителей	50,0 (Ж:Т=1:1)
в питании сгустителя <i>V</i>	16,7 (Ж:Т=5:1)

Если условно принять, что в процесс поступает сухая руда и ее масса при обработке не изменяется (т.е. выход твердых хвостов составляет 100 % количества исходной руды), то нетрудно рассчитать потоки растворов. Результаты расчета приведены на рис. 68.

Для расчета степени отмывки золота примем, что содержание в руде растворимого золота 16 г/т; 75 % золота растворяется при измельчении и остальные 25 % при перемешивании (условно считаем, что при транспортировке и сгущении пульпы растворение золота не происходит); концентрация золота в растворах после осаждения 0,03 г/т.

Учитывая, что все аппараты схемы работают в установившемся режиме, примем, что количество поступающего в каждый аппарат золота равно количеству золота, уходящего из этого аппарата. Обозначим через *v, w, x, y* и *z* концентрацию (г/т) золота в растворах, выходящих из соответствующих сгустителей. Тогда, сбалансировав приход и уход золо-

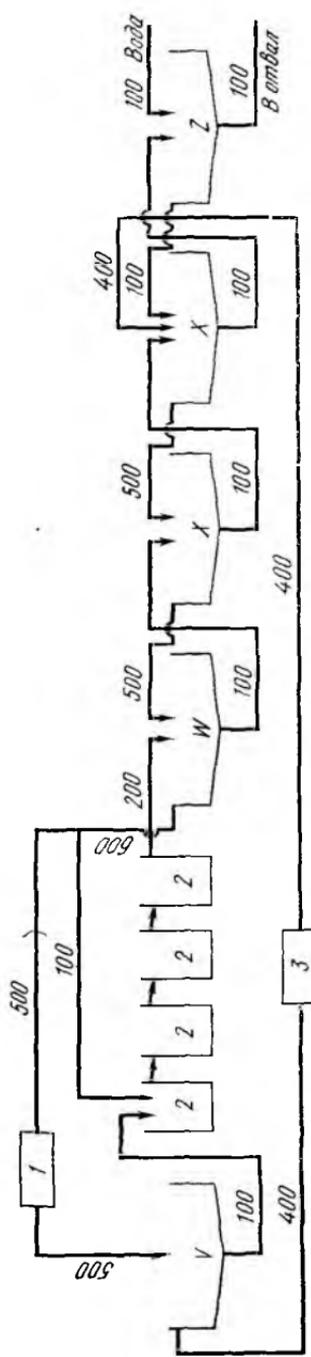


Рис. 68. К расчету схемы непрерывной противоточной декантации: 1 — мельница (с классификатором); 2 — агитаторы; 3 — установка для осаждения золота (поправка: обозначение сгустителей — *W, X, Y, Z*)

та с растворами в каждый сгуститель, получим следующую систему уравнений:

- 1) $100v + 400w = 500w + 0,75 \cdot 16 \cdot 100$;
- 2) $100w + 600w = 500x + 100w + 0,25 \cdot 16 \cdot 100 + 100w$;
- 3) $100x + 500x = 100w + 500y$;
- 4) $100y + 500y = 100z + 100x + 400 \cdot 0,03$;
- 5) $100z + 100z = 100y$.

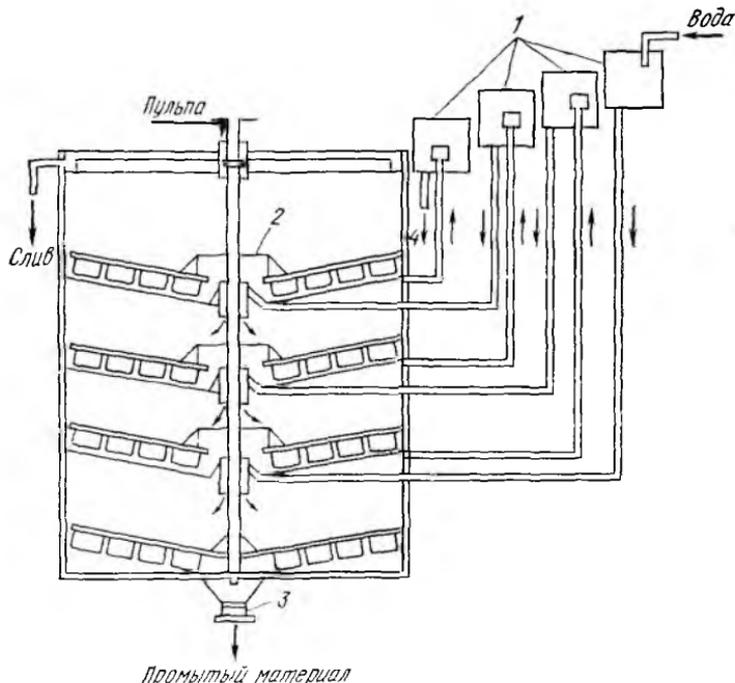


Рис. 69. Многоярусный промывной сгуститель:

1 — бачок для промывного раствора; 2 — ловушка; 3 — патрубок для удаления промытого материала; 4 — слив второго яруса в дальнейший процесс или в первый ярус

Упрощая и решая систему, получим, г/т:

- 1) $v = w + 2,4$, $v = 4,02$;
- 2) $w = x + 1,28$, $w = 1,62$;
- 3) $x = y + 0,256$, $x = 0,339$;
- 4) $y = 0,2z + 0,075$, $y = 0,083$;
- 5) $2z = y$, $z = 0,042$.

Таким образом, количество золота, неотмытого и потерянного с хвостами, составляет $0,042 \cdot 100 = 4,2$ г, или $4,2 : (16 \cdot 100) \cdot 100 = 0,3\%$.

Следовательно, в рассматриваемом случае при отмывке противоточной декантацией извлекается весьма большое количество золота (99,7 %).

Преимуществами метода непрерывной противоточной декантации является небольшой расход электроэнергии, простота и автоматичность действия сгустителей, высокая степень отмывки. Вместе с тем этот метод имеет ряд существенных недостатков — большая площадь, занимаемая сгустителями; значительное разбавление золотосодержащих растворов; относительно высокие потери цианида с хвостами. Поэтому его применяют лишь в случае хорошо сгущаемых пульп и преимущественно в районах с мягким климатом, где сгустители можно разместить на открытом воздухе. Следует отметить, что применение синтетических флокулянтов, многократно ускоряющих процесс сгущения, значительно расширяет возможности этого метода. В настоящее время декантационный метод довольно широко используют на золотоизвлекательных предприятиях США, Австралии и других стран.

Помимо одноярусных сгустителей, противоточная декантация может осуществляться также в более компактных двух- и многоярусных сгустителях.

Устройство многоярусного промывного сгустителя показано на рис. 69. Пульпа непрерывно подается в верхний его ярус. Чистая вода поступает в нижнюю часть предпоследнего яруса. Слив верхнего яруса непрерывно удаляется по желобу, расположенному в верхней части сгустителя. Сгущенный продукт собирается в ловушке, находящейся у дна яруса. Сюда же через соответствующий бачок подается слив с нижерасположенного яруса. С помощью этого раствора сгущенный продукт вымывается на следующий ярус, где снова происходит его отстаивание, промывание и т. д. В конечном итоге промытый материал разгружается через специальный патрубок в днище нижнего яруса.

Применение многоярусных промывочных сгустителей позволяет сократить площадь зданий цехов сгущения. Поэтому их применяют в золотоизвлекательной промышленности.

§ 2. Фильтрование

Как известно, фильтрование — это процесс отделения твердой фазы от жидкой при помощи пористой перегородки под действием разности давлений, создаваемой разрежением воздуха или избыточным давлением. Эту операцию осуществляют на специальном аппарате — фильтре, который в простейшем случае является сосудом, разделенным пористой фильтровальной перегородкой. В разделенных частях сосуда создается разность давлений, под влиянием которой жидкость проходит через поры фильтровальной перегородки, а твердые частицы задерживаются этой перегородкой. Таким образом суспензия (пульпа) разделяется на чистый фильтрат и влажный осадок (кек). Сопротивление процессу фильтрации складывается из сопротивления фильтровальной перегородки и слоя кека.

Для фильтрования цианистых пульп применяют вакуумные фильтры непрерывного и периодического действия.

Основными факторами, влияющими на показатели работы вакуум-фильтров, являются гранулометрический состав твердой фазы, содержание твердого в пульпе, величина вакуума, характер применяемой фильтровальной ткани, присутствие в пульпе коагулянтов и флокулянтов, температура пульпы, конструктивные особенности и режим работы фильтра.

Гранулометрический состав твердой фазы определяет пористость (проницаемость) чека и поэтому оказывает решающее влияние на показатели фильтрования. С увеличением крупности частиц скорость фильтрования возрастает. При наличии в пульпе шламов пористость осадка уменьшается, что снижает производительность фильтра и приводит к увеличению влажности чека. Кроме того, тонкие частицы забивают поры фильтровальной ткани, дополнительно повышая сопротивление фильтрованию.

При увеличении содержания твердого в пульпе производительность фильтра по твердому возрастает. Поэтому в тех случаях, когда цианирование ведется в относительно разбавленных пульпах, последние перед фильтрованием предварительно сгущают.

Величина вакуума оказывает сложное влияние на процесс фильтрования. С одной стороны, рост вакуума способствует ускорению движения жидкости через слой чека и фильтровальную перегородку, но с другой — под действием вакуума многие осадки сжимаются, что ухудшает их проницаемость. Поэтому в большинстве случаев скорость фильтрования возрастает медленнее, чем увеличивается вакуум. В некоторых случаях, когда осадок отличается большой сжимаемостью (что особенно характерно для шламистых материалов), сопротивление слоя чека растет почти пропорционально величине вакуума, вследствие чего повышением разности давлений не удастся достичь заметного увеличения скорости фильтрования.

При фильтровании цианистых пульп в качестве пористой перегородки используют ткань. Фильтровальная ткань должна хорошо задерживать твердые частицы пульпы, иметь небольшое гидравлическое сопротивление и достаточную механическую прочность. Этим требованиям в наибольшей степени соответствуют ткани из синтетических волокон (капроновые, лавсановые, хлориновые и др.).

С течением времени фильтроткань засоряется мелкими частицами, проникающими в ее поры, и химическими соединениями (главным образом, карбонатом кальция), отлагающимися на поверхности волокон. В результате этого

снижается производительность фильтра. Поэтому фильтровальные ткани периодически подвергают регенерации, осуществляемой механической чисткой и обработкой разбавленным раствором соляной кислоты.

Большое влияние на процесс фильтрования оказывает присутствие в пульпе коагулирующих и флокулирующих веществ. Введение этих веществ уменьшает сопротивление образующегося осадка, в результате чего скорость фильтрования повышается. При добавлении синтетических флокулянтов например, полиакриламида, образование флокул улучшает проницаемость осадка, уменьшает забивание пор ткани мелкими частицами, что благоприятствует фильтрованию. Вместе с тем, влажность кека при добавке ПАА может увеличиться вследствие удерживания осадком значительных количество внутрифлокулярной воды.

С повышением температуры пульпы понижается вязкость раствора, что приводит к повышению скорости фильтрования. Этим объясняется наблюдаемые иногда сезонные колебания производительности фильтров: повышение в летнее время и снижение в зимнее.

Фильтры подразделяют на периодически и непрерывно действующие. В первых фильтровальная перегородка неподвижна, во вторых она непрерывно перемещается по замкнутому пути. В фильтрах периодического действия на всей площади перегородки осуществляются одни и те же процессы, например, поступление пульпы, образование осадка, его промывка или удаление. В фильтрах непрерывного действия на различных частях перегородки происходят разные процессы в зависимости от того, на каком участке замкнутого пути находится в данный момент рассматриваемая часть (элемент) перегородки: так, на один участок перегородки поступает пульпа, а на других в это время образуется, промывается и удаляется осадок.

Фильтры непрерывного действия значительно производительнее фильтров периодического действия, поскольку в их работе отсутствуют такие вспомогательные операции как выгрузка кека, сборка фильтра, закачка пульпы и т. п. Кроме того, благодаря непрерывному съему осадка с поверхности фильтров непрерывного действия толщину слоя кека на этих фильтрах можно поддерживать меньшей, чем на фильтрах периодического действия. Это также является причиной более высокой производительности фильтров непрерывного действия.

Разделение пульпы не заканчивается образованием влажного осадка на фильтровальной перегородке и соби-

ранием фильтрата в приемный резервуар. Для более полного извлечения растворенного золота после фильтрования цианистых пульп, как правило, проводят промывку кеков. Промывка должна обеспечивать высокое извлечение растворенного золота при минимально возможном разубоживании цианистых растворов по золоту.

Чаще всего промывку осуществляют непосредственно на фильтре фильтрованием воды или промывного раствора через слой кека. Закономерности промывки осадка на фильтре довольно сложны. Эффективность промывки зависит от гранулометрического состава, проницаемости толщины и влажности кека, явлений флокуляции, коагуляции и т. д.

При промывке на фильтрах периодического действия

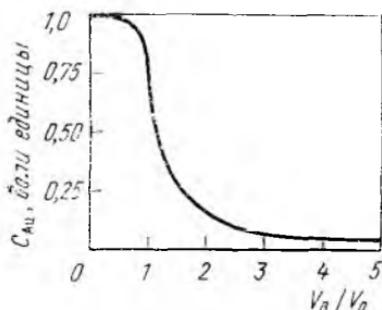


Рис. 70. Зависимость концентрации золота C_{Au} в промывном фильтрате от объема промывной воды

характер изменения концентрации C золота в промывном фильтрате в зависимости от отношения объема воды V_v , пропущенной через слой осадка, к объему маточного раствора V_0 , первоначально заполнявшего поры осадка, имеет вид, показанный на рис. 70. По данным И. К. Скобеева процесс промывки состоит из трех периодов:

1) вытеснение свободной маточной влаги промывной водой; в процессе вытеснения вода не смешивается с маточным раствором, поэтому концентрация промывного фильтрата в этот период не снижается;

2) отмывка связанной маточной влаги, т. е. пленочной влаги и влаги тонких капилляров, причем растворенное вещество отмывается преимущественно вследствие перемешивания пленочной влаги с промывным раствором, а также вытеснения маточной влаги из тонких пор — капилляров. Этот период характеризуется непрерывным снижением концентрации отмываемого вещества в фильтрате;

3) отмывка наиболее упорной части первичной пленочной влаги. Этот период, подобно первому, характеризуется очень медленным снижением концентрации отмываемого вещества в промывном фильтрате, но отличается от первого небольшой скоростью отмывки растворенного вещества, так как процесс промывки приближается к равновесному состоянию.

В соответствии с этим на 1 м³ отмытой маточной влаги в первом периоде расходуется сравнительно небольшой объем промывного раствора (1,0—1,5 м³); во втором периоде этот объем возрастает в два—три раза, а в третьем в 10—25 раз. Эффективность отмывки растворенного вещества в третий период очень низка, а промывной расход весьма разубожен, поэтому затягивать этот период промывки нецелесообразно.

При промывке кека на непрерывно действующих фильтрах воду или промывной раствор подают на поверхность осадка разбрызгиванием. В этом случае через поры осадка

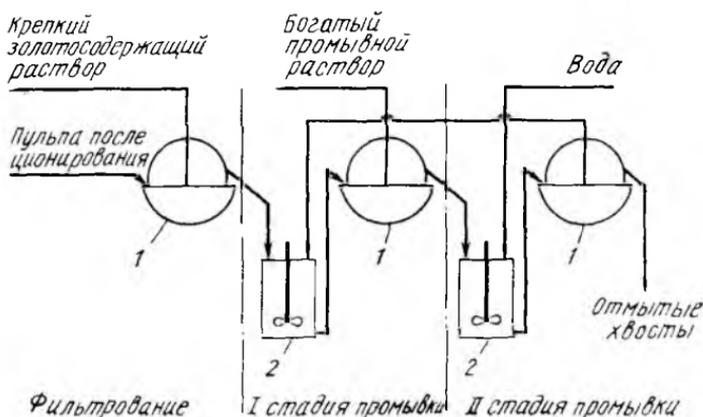


Рис. 71. Промывка разбавлением:

1 — фильтры; 2 — чаны для репульсации

просачивается двухфазный воздушно-жидкостной поток, что снижает степень вытеснения маточного раствора. Поэтому промывка осадка на фильтрах непрерывного действия менее эффективна, чем на фильтрах периодического действия. Однако благодаря простоте этот способ промывки применяют наиболее широко.

Помимо промывки на фильтрах, используют также промывку разбавлением. Этот метод, обеспечивающий весьма высокую степень отмывки, аналогичен рассмотренному выше методу непрерывной противоточной декантации и отличается от него лишь тем, что разделение твердой и жидкой фаз осуществляется не отстаиванием, а фильтрованием.

Схема промывки разбавления приведена на рис. 71. Процианированная пульпа фильтруется на барабанном или (дисковом) фильтре. Крепкий золотосодержащий раствор

идет на осаждение золота, а кек промывается в одну или несколько стадий. Каждая стадия промывки включает репульпацию кека обратным промывным раствором и фильтрование полученной пульпы. Движение твердой и жидкой фаз — противоточное, это позволяет сократить объем промывных растворов, повысить в них концентрацию золота. Число стадий промывки выбирают, исходя из условия достижения желаемой степени отмывки; обычно оно не превышает двух — трех. На последней стадии промывку ведут чистой водой или обратным обеззолоченным раствором. Богатый промывной раствор, получаемый на первой стадии, возвращают в цикл цианирования или направляют на осаждение золота совместно с крепким золотосодержащим раствором. Рассматриваемый метод значительно сложнее промывки на фильтрах, поэтому его применяют лишь в тех случаях, когда требуется особо высокая степень отмывки, обычно при цианировании руд и концентратов с высоким содержанием золота.

Промывку разбавлением можно сочетать с промывкой на фильтре. В этом случае на каждой стадии промывки, осуществляемой методом разбавления, находящийся на поверхности барабанного фильтра кек орошают небольшим количеством промывного раствора. Последний вытесняет (почти без разбавления) часть отмываемого раствора, в результате чего общее количество промывных растворов может быть уменьшено без ухудшения степени отмывки золота.

Для фильтрования цианистых пульп обычно применяют барабанные вакуум-фильтры с наружной фильтрующей поверхностью. Барабанный вакуум-фильтр (рис. 72) представляет собой полый барабан 1, медленно вращающийся на цапфах 3 в подшипниках скольжения 17. Внешняя поверхность барабана радиальными ребрами разделена на отдельные ячейки (секции), покрытые снаружи перфорированными листами. Внутренние полости ячеек изолированы друг от друга и соединены трубками 2 с цапфами 3. Концы трубок выведены на торцевые поверхности цапф, к которым пришлифованы неподвижные распределительные головки 4. Снаружи барабан обтягивается фильтровальной тканью, которая закрепляется на его поверхности с помощью резиновых жгутов и навивки из мягкой проволоки. Барабан приводится во вращение электродвигателем через редуктор с вариатором скоростей 14. Нижняя часть барабана (примерно одна треть) погружена в ванну 13, куда непрерывно подается фильтруемая пульпа. Уровень пульпы

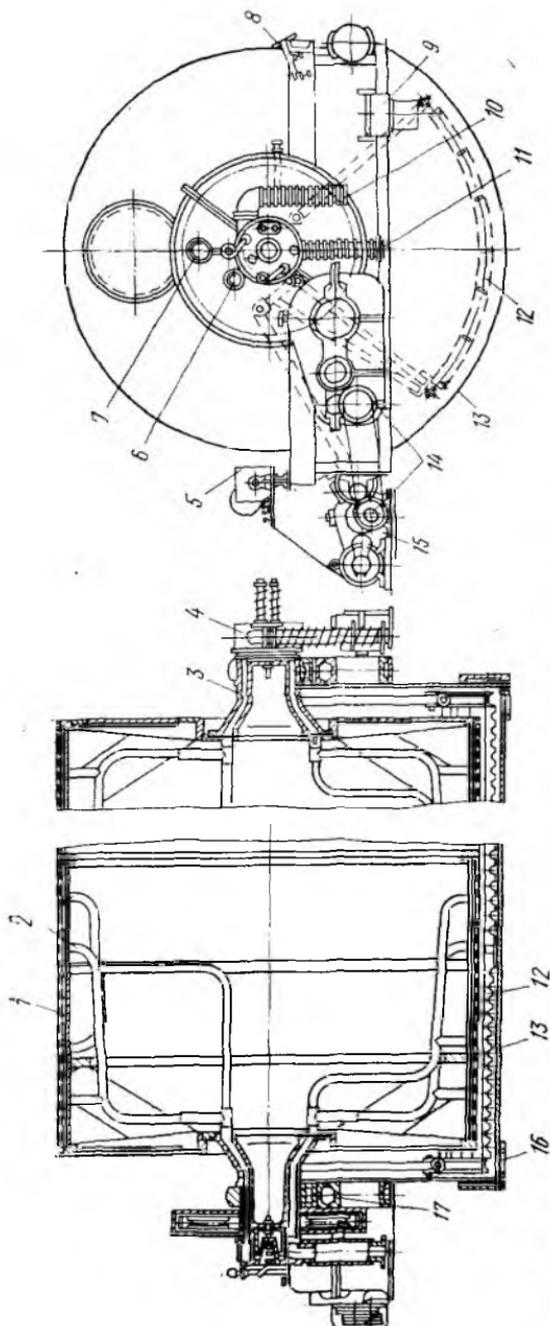


Рис. 72. Барабанный вакуум-фильтр с наружной фильтрующей поверхностью:

1 — барабан; 2 — трубки для отвода фильтра; 3 — цапфа; 4 — распределительная головка; 5 — устройство для намотки про-
 волоки; 6 — трубопровод для подачи сжатого воздуха; 7 — вакуумметр; 8 — нож (скребок); 9 — переливное окно; 10 — трубо-
 провод для удаления промывного раствора; 11 — трубопровод для удаления фильтра; 12 — маятниковая мешалка; 13 — ванна
 (корыто); 14 — привод барабана; 15 — привод мешалки; 16 — люк для выпуска пульпы; 17 — подшипник

в ванне поддерживается постоянным с помощью переливного окна 9. Под барабаном расположена медленно качающаяся маятниковая мешалка 12, предотвращающая осаждение твердых частиц на дно ванны. Образующийся на поверхности фильтра слой кека снимается ножом 8.

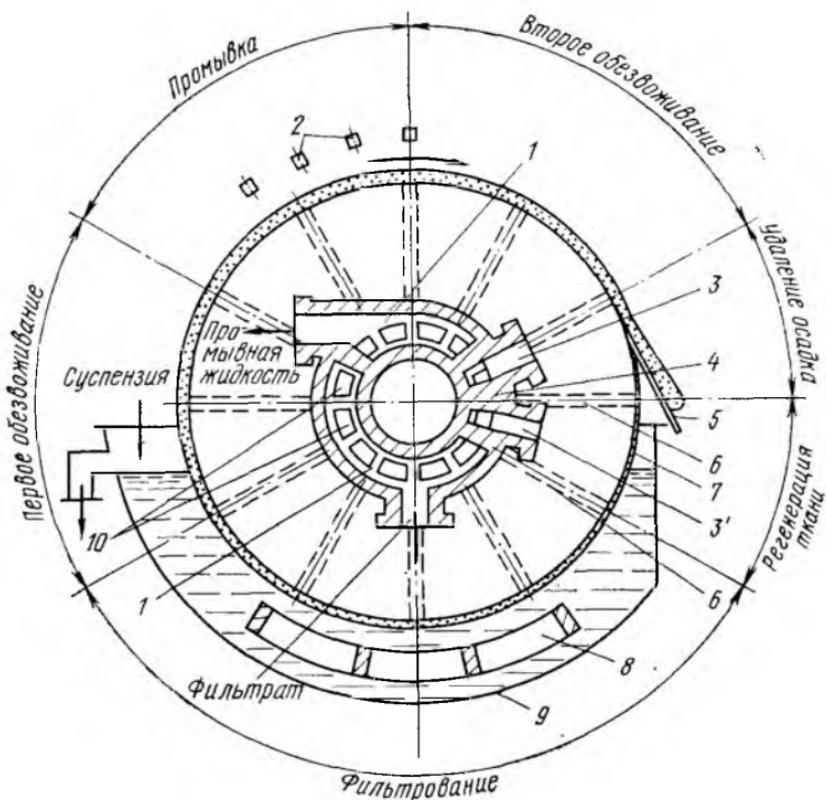


Рис. 73. Действие барабанного вакуум-фильтра:

1, 1' — полости распределительной головки, сообщающиеся с вакуумной линией; 2 — разбрызгивающее устройство для промывной жидкости; 3 и 3' — полости распределительной головки, сообщающиеся с линией сжатого воздуха; 4 — распределительная головка; 5 — нож для съема кека; 6 — трубка для отвода фильтрата; 7 — барабан; 8 — маятниковая мешалка; 9 — ванна для пульпы; 10 — отверстия в торце цапфы

Схема действия барабанного вакуум-фильтра показана на рис. 73. При вращении барабана 7 ячейки в определенной последовательности соединяются с вакуумной линией или линией сжатого воздуха. Нужная последовательность достигается с помощью распределительной головки 4. Головка представляет собой неподвижный фигурный блок,

имеющей четыре полости. Две большие полости I и I' соединены с вакуумной линией, две полости меньших размеров $З$ и $З'$ — с линией сжатого воздуха.

При вращении барабана ячейка, находящаяся в ванне с пульпой, подсоединяется к вакуумной линии. Под действием вакуума раствор через трубку $б$, соответствующее ей отверстие в торце цапфы и полость I распределительной головки уходит в сборник фильтрата, а на поверхности ячейки образуется слой кека. По выходе из пульпы ячейка еще некоторое время остается соединенной с той же полостью головки, поэтому через слой кека просасывается воздух, вытесняющий из пор кека фильтрат. При дальнейшем движении ячейки на поверхности кека с помощью разбрызгивающих устройств 2 подается промывной раствор, который через полость I' отводится в сборник промывных растворов. Далее следует второе обезвоживание, при котором ячейка продолжает оставаться соединенной со сборником промывных растворов. В зоне съема кека ячейка через полость $З$ подсоединяется к магистрали сжатого воздуха. Под действием последнего происходит вспучивание ткани, что облегчает съем осадка ножом $б$. Завершающей операцией цикла является регенерация ткани, заключающаяся в продувке ее сжатым воздухом, подаваемым в ячейки через полость $З'$. Таким образом каждая ячейка последовательно проходит зоны фильтрования, первого обезвоживания, промывки, второго обезвоживания, удаления осадка и регенерации ткани, после чего цикл повторяется.

Техническая характеристика барабанных вакуум-фильтров с наружной фильтрующей поверхностью приведена в табл. 10. Удельная производительность этих фильтров достигает 3—5 т/(м²·сут) при фильтровании пульп, содержащих зернистый материал, и снижается до 1 т/(м²·сут) при значительном содержании в пульпе тонких классов. Барабанные вакуум-фильтры сравнительно просты, удобны в эксплуатации, обеспечивают удовлетворительную промывку хвостов. Поэтому их широко применяют для фильтрования цианистых пульп. Вместе с тем, эти фильтры не применимы для фильтрования глинистых и других трудно-фильтруемых пульп. Это связано с тем, что при низкой скорости фильтрования слой кека, образующийся на поверхности барабана за тот небольшой (не более 3—4 мин) промежуток времени, в течение которого каждая ячейка находится в корыте с пульпой, оказывается весьма тонким (менее 5 мм), что затрудняет его отдувку и съем ножом.

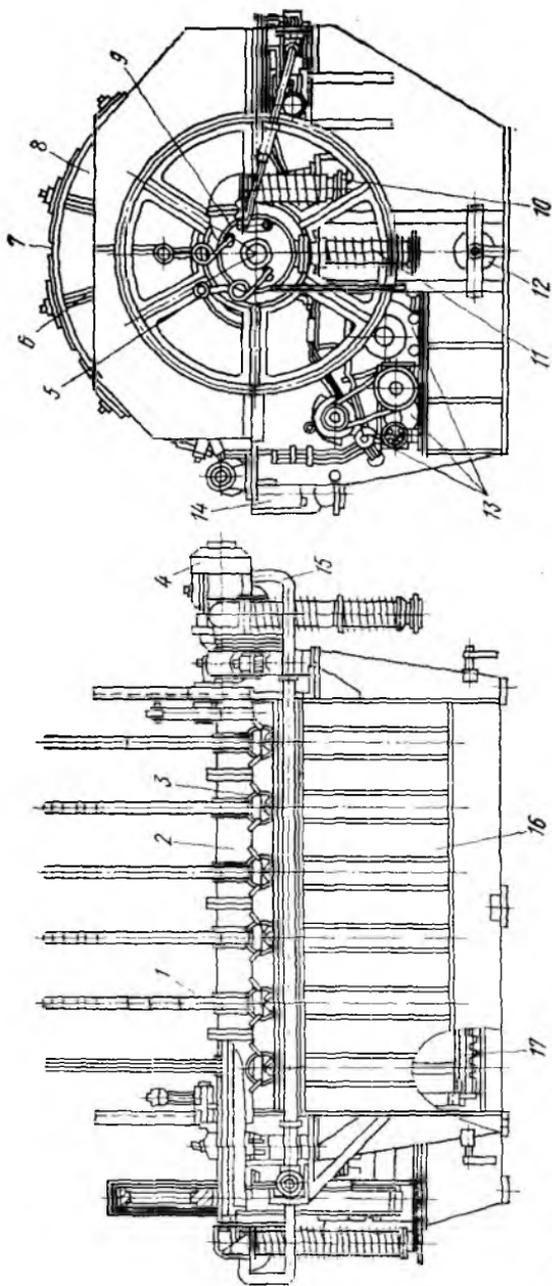


Рис. 74. Дискный вакуум-фильтр:

1 — диск; 2 — пустотелый вал; 3 — нож; 4 — электродвигатель привода мешалки; 5 — вакуум-метр; 6 — спица; 7 — сектор; 8 — тканевый чехол (рубашка); 9 — распределительная головка; 10, 11 — трубопроводы для присоединения к вакуумной линии (отвод фильтра); 12 — люк для выпуска пульпы; 13 — привод вала; 14 — желоб для сбора передельца; 15 — трубопровод сжатого воздуха; 16 — ванна; 17 — маятниковая мешалка

Таблица 10. Техническая характеристика барабанных вакуум-фильтров с наружной фильтрующей поверхностью

Параметры	Марки фильтра			
	БОУ 5—1,75	БОУ 10—2,6	БОУ 20—2,6	БОУ 40—3—4
Площадь фильтрования, м ²	5	10	20	40
Размеры барабана, мм:				
диаметр	1762	2612	2612	3000
длина	960	1350	2702	4400
Частота вращения барабана, с ⁻¹	0,002— 0,032	0,002— 0,032	0,002— 0,032	0,007— 0,188
Мощность электродвигателя, кВт:				
привода барабана	1,1	2,2	3,0	4,1
привода мешалки	1,1	2,2	3,0	4
Масса, т	до 5,27	до 7,88	до 12,95	до 17,88

По принципу действия к барабанным фильтрам весьма близки дисковые вакуум-фильтры. Дисковый вакуум-фильтр (рис. 74) отличается от барабанного конструкцией фильтрующего органа. Им являются диски, набранные из нескольких (обычно 12) секторов. Последние имеют перфорированные стенки и обтянуты фильтровальной тканью. Все секторы закреплены на валу с помощью патрубков и радиальных спиц. Боковые стенки дисков образуют фильтрующую поверхность. Вал фильтра полый, двустенный. В кольцевом пространстве вала проходят продольные ребра, образующие каналы, число которых соответствует числу секторов в диске. Диски расположены так, чтобы каждый сектор сообщался со своим каналом. Каналы выходят на торцевую поверхность вала, к которой прижата распределительная головка. Со стороны входа секторов в пульпу ванна фильтра имеет форму карманов с укрепленными на них ножами для съема кека. В остальном конструкция дисковых вакуум-фильтров подобна конструкции барабанных.

Дисковые фильтры отличаются развитой поверхностью, что является их основным достоинством. Однако вертикальное расположение фильтрующих поверхностей (дисков) затрудняет промывку кека на поверхности фильтра. Поэтому для фильтрования цианистых пульп дисковые фильтры применяют ограниченно, в основном, в тех случаях, когда промывку ведут методом разбавления.

Для фильтрования глинистых труднофильтруемых пульп применяют рамные вакуум-фильтры периодического действия. Рамный вакуум-фильтр (рис. 75) состоит из ряда прямоугольных фильтровальных рам, подвешенных в общем чане. Рама представляет собой согнутую в виде буквы П перфорированную железную трубку диаметром 20—25 мм, обтянутую фильтровальной тканью. Во внутреннем пространстве рамы находится решетка из деревянных планок, препятствующих слипанию фильтроткани. Концы рамы в верхней ее части скрепляют деревянным брусом и с

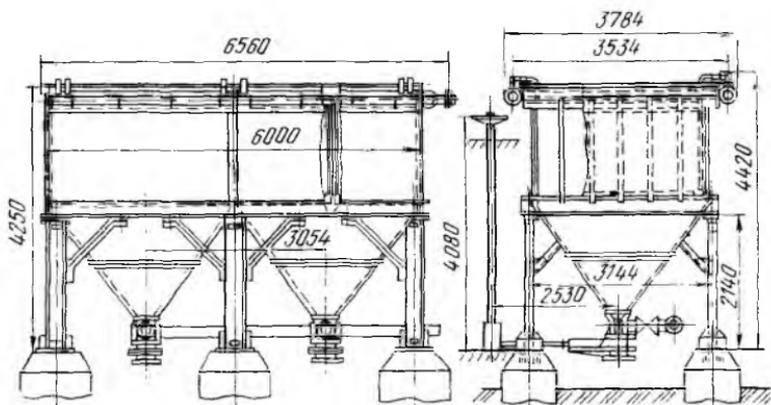


Рис. 75. Рамный вакуум-фильтр

помощью резиновых патрубков присоединяют к вакуум-линии. Рамы (обычно 24 или 48 шт.) подвешивают в прямоугольном чане с пирамидальным дном (воронкой). Своими концами они опираются на борта чана. В днище чана предусмотрены отверстия, запираемые задвижками, к которым подведены трубопроводы для закачки и спуска пульпы. Фильтрование происходит следующим образом. В чан фильтра с помощью насоса закачивают пульпу. Под действием разрежения, создаваемого вакуум-насосом, жидкость проходит через фильтровальную ткань внутрь рам и через отверстия в трубах выкачивается в ресивер. Кек отлагается на поверхности рам. Для нормальной работы фильтра необходимо, чтобы рамы все время полностью оставались погруженными в пульпу. Поэтому пульпу по мере понижения уровня непрерывно подкачивают в чан фильтра. Когда толщина осадка достигнет 2,5—5 см, дальнейшее просасывание раствора становится затруднительным. Тогда разрежение в рамах уменьшают и пульпу спускают в

чан-сборник. В фильтр закачивают промывной раствор (или воду) и вновь повышают вакуум. В результате фильтрования промывного раствора через слой кека происходит отмывка растворенного золота. Степень отмывки может быть весьма высокой, так как продолжительность промывки можно регулировать в широких пределах. По окончании промывки и спуска промывного раствора кек

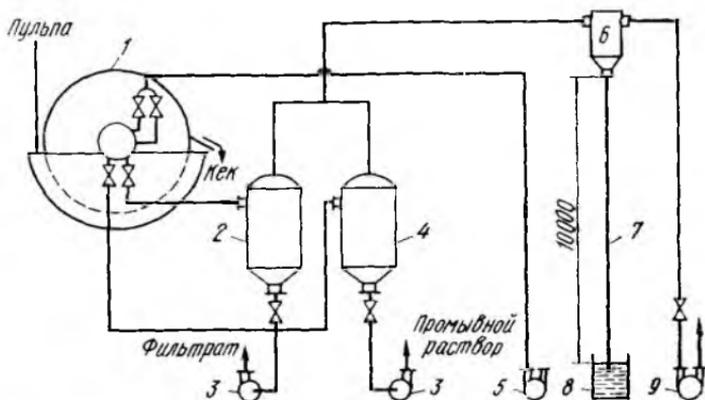


Рис. 76. Фильтровальная установка

отдувают сжатым воздухом, подаваемым внутрь рам, или смывают струей воды. После этого в днище фильтра открывают задвижки и смывают хвосты в отвал.

Техническая характеристика рамных вакуум-фильтров приведена ниже.

	С одной воронкой	С двумя воронками
Размеры, мм:		
длина чана	3000	6000
ширина чана	3000	3000
Число, рам, шт.	24	48
Вместимость чана, м ³	31,3	62,6
Площадь фильтрования, м ²	204	408
Мощность насоса, кВт:		
центробежного	3,0	6,0
вакуумного	5,5	5,5
Масса, т	10,96	14,62

Общая продолжительность цикла работы аппарата зависит от характера фильтруемой пульпы и колеблется от 2 до 5 ч. Удельная производительность рамных вакуум-фильтров весьма низка и обычно составляет 0,2—0,4 т на 1 м²

фильтрующей поверхности в сутки, что в 5—10 раз меньше производительности барабанных вакуум-фильтров непрерывного действия. Это обусловлено периодическим режимом работы фильтра и плохой фильтруемостью перерабатываемых пульп.

Схема фильтровальной установки показана на рис. 76. Барабанный вакуум-фильтр 1 подключен к вакуум-наосу 9 через ресиверы 2 и 4 и гидравлическую ловушку 6. Ресивер 2 служит для сбора фильтрата, ресивер 4 — для сбора промывных растворов. Удаление растворов из ресиверов производится центробежными насосами 3. Назначение гидролоушки — препятствовать попаданию капель воды в вакуум-наос. Уловленная в ней влага выпускается через барометрическую трубку 7 высотой 10—10,5 м. Нижний конец трубки погружен в бак с водой 8, образуя гидрозапор. Сжатый воздух подводится к фильтру от воздухоудки 5.

Глава XI

ОСАЖДЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ЦИАНИСТЫХ РАСТВОРОВ МЕТОДОМ ЦЕМЕНТАЦИИ

Для выделения золота и серебра из цианистых растворов могут быть использованы следующие методы:

- 1) осаждение цинком;
- 2) осаждение алюминием;
- 3) сорбция ионообменными смолами;
- 4) сорбция активными углями;
- 5) экстракция.

С начала развития цианистого процесса и до последнего времени основным и практически единственным методом осаждения благородных металлов из цианистых растворов была цементация цинком. В настоящее время этот метод сохраняет ведущее место в практике золотоизвлекательной промышленности. Однако в последние годы все шире распространяется сорбционный метод, основанный на применении ионнообменных смол и активных углей. Возможности его весьма высоки, и следует ожидать, что со временем его роль значительно возрастет.

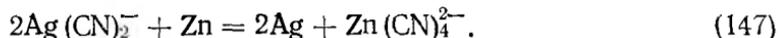
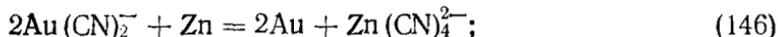
Процесс цементации благородных металлов алюминием представляет в основном исторический интерес; этот спо-

соб в течение некоторого времени применяли при цианировании серебряных руд. Экстракционный метод находится пока в стадии изучения.

§ 1. Физико-химические основы осаждения золота цинком

Теоретические основы процесса цементации благородных металлов цинком были разработаны зарубежными и отечественными учеными. Из отечественных ученых надо особо отметить И. Н. Плаксина, Н. А. Суворовскую, О. К. Будникову, И. А. Каковского, Г. Н. Шиврина.

В ряду напряжений металлов в цианистых растворах (см. ниже) потенциал цинка ($-1,26$ В) более отрицателен, чем потенциалы золота ($-0,54$ В) и серебра ($-0,31$ В). Поэтому металлический цинк легко вытесняет благородные металлы из цианистых растворов:



Ряд напряжений металлов в цианистых растворах приведен ниже.

Процесс	φ_0 , В	Процесс	φ_0 , В
$\text{Fe} + 6\text{CN}^- =$ $= \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + 2e$	~ -1,5 ~ -1,5	$\text{Pd} + 4\text{CN}^- =$ $= \text{Pd}(\text{CN})_4^{2-} + 2e$	-0,71
$\text{Zn} + 4\text{CN}^- =$ $= \text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} + 2e$	-1,26	$\text{Pt} + 4\text{CN}^- =$ $= \text{Pt}(\text{CN})_4^{2-} + 2e$	~-0,60
$\text{Cu} + 3\text{CN}^- =$ $= \text{Cu}(\text{CN})_3^{2-} + e$	-1,15	$\text{Au} + 2\text{CN}^- =$ $= \text{Au}(\text{CN})_2^- + e$	-0,54
$\text{Ni} + 4\text{CN}^- =$ $= \text{Ni}(\text{CN})_4^{2-} + 2e$	-1,08	$\text{Hg} + 4\text{CN}^- =$ $= \text{Hg}(\text{CN})_4^{2-} + 2e$	-0,37
$\text{Cd} + 4\text{CN}^- =$ $= \text{Cd}(\text{CN})_4^{2-} + 2e$	-0,95	$\text{Ag} + 2\text{CN}^- =$ $= \text{Ag}(\text{CN})_2^- + e$	-0,31
$\text{Cu} + 2\text{CN}^- =$ $= \text{Cu}(\text{CN})_2^- + e$	-0,87		

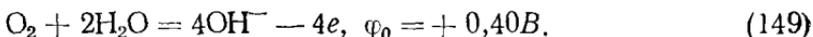
Константа равновесия реакции (146) равна $1,0 \cdot 10^{23}$, а реакции (147) $1,4 \cdot 10^{32}$. Следовательно, в термодинамическом отношении золото и серебро могут быть осаждены практически полностью.

Наряду с основными реакциями (146) и (147) во время процесса цементации в значительной степени протекают также побочные реакции.

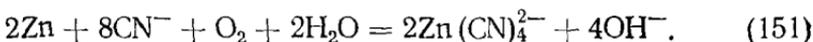
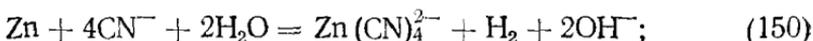
Будучи сильным восстановителем, цинк может восстанавливать молекулы воды с выделением газообразного водорода:



В цианистых растворах, поступающих на осаждение благородных металлов, всегда присутствует некоторое количество растворенного кислорода. Обладая высоким окислительным потенциалом, кислород восстанавливается цинком с образованием гидроксильных ионов:



Поэтому значительная часть металлического цинка при цементации расходуется бесполезно:



Теоретический расход цинка на осаждение золота по реакции (146) составляет 0,19 г на 1 г Au. Практически же вследствие окисления цинка по реакциям (150) и (151) его расход в десятки раз выше.

Согласно современным представлениям, процесс цементации является электрохимическим и может быть уподоблен работе гальванического микроэлемента. При погружении металлического цинка в цианистый раствор между цинком и раствором начинается обмен ионами, в результате которого на анодных участках цинка происходит его ионизация, а на катодных — восстановление золота, кислорода и воды. Электроны при этом перетекают по металлу от анодных участков к катодным.

Рассмотрим работу такого цементационного элемента, пользуясь методом поляризационных кривых (рис. 77, а). Так как концентрация золота и растворенного кислорода в цианистых растворах не велика и обычно не превышает нескольких миллиграммов на литр, поляризационные кривые катодного восстановления золота (кривая 1) и кислорода (кривая 2) имеют четко выраженные участки предель-

ного тока. Скорость катодного восстановления водорода (кривая 3) определяется щелочностью цианистого раствора и перенапряжением выделения водорода на золоте и цинке. Чем выше концентрация щелочи и ниже перенапряжение водорода, тем больше доля тока, приходящаяся на реакцию вытеснения водорода.

При параллельном протекании на катодных участках реакций восстановления золота, кислорода и воды суммар-

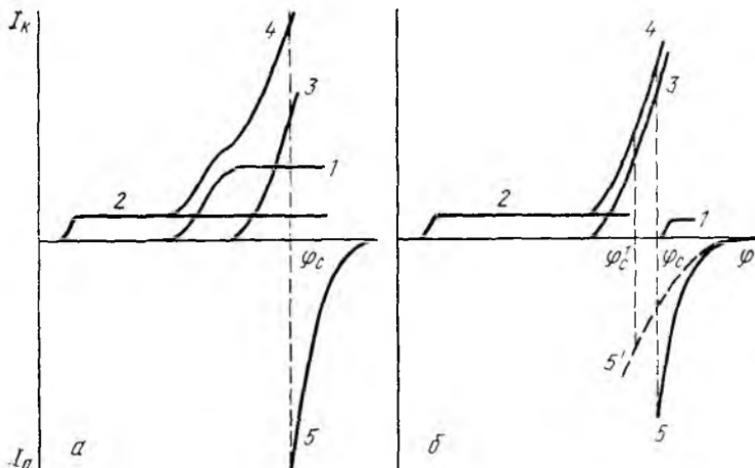


Рис. 77. Поляризационные кривые в начале (а) и конце (б) процесса цементации:

1 — восстановление золота; 2 — восстановление кислорода; 3 — восстановление воды; 4 — суммарная кривая катодных процессов; 5, 5' — окисление цинка (поправка: по горизонтальной оси справа не φ , а $-\varphi$)

ная катодная поляризационная кривая будет иметь вид, показанный на рис. 77, а (кривая 4).

Если в первом приближении пренебречь омическим сопротивлением электролита (цианистого раствора) и металлов, то можно считать, что катодные и анодные участки цементационного элемента имеют один и тот же стационарный потенциал. Величина этого потенциала должна обеспечивать равенство анодного и катодного токов. Как видно из рис. 76, а, этому условию удовлетворяет потенциал φ_c .

По мере осаждения концентрация золота в растворе снижается и соответственно уменьшается его равновесный потенциал и величина предельного тока. В результате этого может наступить такой момент, когда стационарный потенциал станет равным равновесному, и дальнейшее осаж-

дение золота прекратится, несмотря на то, что термодинамическое равновесие еще не достигнуто. Положение поляризационных кривых, соответствующих такому состоянию, изображено на рис. 77, б. Как видно из рисунка, в этих условиях на катодных участках будут протекать только реакции (148) и (149), приводящие к непроизводительному окислению цинка.

Более того, при известных условиях может начаться обратное растворение золота. Действительно, если вследствие продолжающегося окисления цинка кислородом и водой поверхность его сильно уменьшится, значительно возрастет анодная поляризация (анодная поляризационная кривая 5 приблизится к оси абсцисс), стационарный потенциал сдвинется в сторону положительных значений и начнется обратное растворение ранее вытесненного золота.

На рис. 77, б такому состоянию соответствует анодная поляризационная кривая 5' и значение стационарного потенциала ϕ'_c .

Рассмотренные диаграммы позволяют наметить пути достижения возможно большей глубины и скорости процесса цементации. Для уменьшения остаточной концентрации золота в растворе необходимо сдвинуть потенциал катода в сторону электроотрицательных значений. Проще всего это сделать уменьшением анодной поляризации, достигаемой применением цинка с высокоразвитой поверхностью. В этом случае анодная поляризационная кривая 5 (см. рис. 77, б) пойдет круче, стационарный потенциал уменьшится, а достижимая глубина цементации возрастет.

Скорость осаждения золота ограничена величиной предельного тока, т. е. скоростью диффузии анионов $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ к поверхности катодных участков.

Поэтому для ускорения цементации применимы все методы, способствующие возрастанию скорости диффузии — увеличение катодной поверхности, интенсивное перемешивание, повышение температуры.

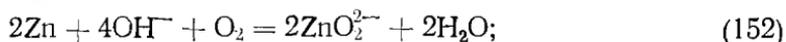
На практике для повышения скорости осаждения широко используют прием, заключающийся в увеличении катодной поверхности предварительным освинцовыванием металлического цинка. Для этого металлический цинк обрабатывают раствором какой-либо растворимой соли свинца (укусно- или азотнокислой). На поверхности цинка образуется рыхлый губчатый осадок металлического свинца, имеющий очень большую удельную поверхность. Применение такого освинцованного цинка значительно ускоряет процесс осаждения. Очевидно также, что повышению ка-

тодной поверхности способствует применение металлического цинка в виде тонкодисперсного порошка (пыли).

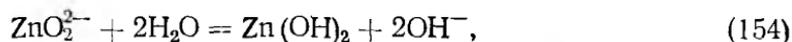
Интенсивное перемешивание дает при цементации двойной эффект. С одной стороны, оно приводит к увеличению предельного тока восстановления золота и, следовательно, ускорению его осаждения; с другой — одновременно возрастает предельный ток восстановления кислорода, вследствие чего увеличивается бесполезный расход цинка. Кроме того, при интенсивном перемешивании существует опасность отрыва пленок вытесненного золота от частиц металлического цинка. При отсутствии контакта золота с цинком стационарный потенциал поверхности золота сдвинется в положительную сторону (в результате поляризации растворенным кислородом), и начнется обратное растворение вытесненного металла.

Поэтому на практике цианистые растворы перед осаждением из них благородных металлов в большинстве случаев подвергаются операции деаэрации (обескислороживанию), а само осаждение осуществляется просачиванием обескислороженного раствора через слой дисперсного цинка. Это обеспечивает достаточно высокую скорость диффузии анионов $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ к поверхности цинка, и в то же время, благодаря сохранению структуры цементного осадка и отсутствию кислорода, сводится к минимуму возможность обратного растворения золота и сокращается расход цинка. Кроме того, в методе просачивания наиболее богатый по благородным металлам раствор соприкасается с наименее активным (отработанным) цинком, а раствор, все более обедняющийся по мере просачивания, вступает в контакт со все более свежим осадителем, т. е. осуществляется принцип противотока. В результате дополнительно увеличивается скорость и глубина осаждения.

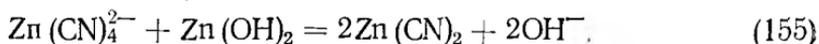
При отсутствии достаточной концентрации цианида окисление цинка протекает с образованием цинкат-иона ZnO_2^{2-} :



При низкой концентрации щелочи ион ZnO_2^{2-} подвергается гидролизу с образованием нерастворимого в воде белого осадка гидроксида цинка:

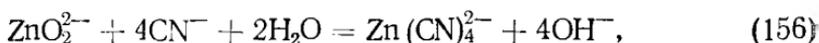


При недостаточной концентрации цианида гидроксид взаимодействует с комплексным цианидом цинка, образуя белый осадок цианистого цинка:



Гидроксид и простой цианид цинка являются главными составляющими так называемого белого осадка, образующегося при осаждении золота и серебра из цианистых растворов, имеющих недостаточную концентрацию щелочи и свободного цианида. Отлагаясь на поверхности цинка, белый осадок препятствует контакту цинка с раствором и тем самым затрудняет процесс осаждения. Кроме того, образование $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и $\text{Zn}(\text{CN})_2$ ведет к разубоживанию золотого осадка и усложняет его дальнейшую переработку.

Для предупреждения образования белого осадка осаждение благородных металлов ведут из растворов с достаточно высокой концентрацией цианида и щелочи. При этом равновесие реакции (154) сдвигается влево, ион ZnO_2^{2-} превращается в комплексный анион $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$:



а простой цианид растворяется по следующей реакции:



Однако чрезмерное повышение концентрации реагентов также нежелательно, ибо вследствие интенсификации реакций (150)—(153) значительно возрастает расход цинка, цианида и щелочи.

Помимо поддержания необходимой концентрации цианида и щелочи, очень действенно препятствует образованию белого осадка предварительное обескислороживание раствора. Положительный эффект достигается при этом в результате резкого уменьшения окисления цинка. При осаждении золота из обескислороженных растворов белый осадок не образуется даже в условиях, обычно способствующих его появлению. Так, при осаждении золота из необескислороженных растворов условием, препятствующим образованию белого осадка, является концентрация цианида 0,05—0,08 % и столько же щелочи. Если же растворы предварительно деаэрированы, концентрацию каждого из этих реагентов можно снизить до 0,02—0,03 %.

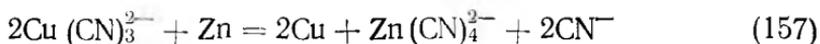
На основании сказанного оптимальными условиями осаждения благородных металлов являются:

- 1) предварительная деаэрация растворов;
- 2) применение металлического цинка с высокоразвитой поверхностью;

- 3) освинцовывание цинка;
- 4) достаточная, но не чрезмерно высокая концентрация растворов по цианиду и щелочи;
- 5) ведение процесса методом просачивания.

Весьма существенно и в большинстве случаев вредно на процесс цементации влияют примеси, находящиеся в цианистом растворе. Действие их сводится, в основном, к образованию на поверхности цинка плотных пленок, замедляющих, а иногда и совсем прекращающих осаждение.

Присутствие в растворах щелочных сульфидов вызывает образование пленок сульфидов цинка и свинца, которые покрывают поверхность цинка и препятствуют цементации благородных металлов. Процесс осаждения резко ухудшается, даже при небольших концентрациях мышьяка в растворах. Причина отрицательного действия мышьяка — образование на цинке изолирующих пленок арсената кальция. Вредное влияние оказывает также коллоидная кремниевая кислота, образующая в присутствии извести пленку силиката кальция. Свинец, если он присутствует в растворе в форме плюмбита-иона, также снижает активность цинка, образуя на нем пленки плюмбита кальция. Медь, находящаяся в цианистых растворах в виде аниона $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$, легко вытесняется цинком:



и покрывает его поверхность. При значительной концентрации меди осаждение золота может полностью прекратиться. Во избежание этого иногда используют то, что неосвинцованный цинк легко осаждает медь, тогда как освинцованный — значительно хуже. Ввиду этого цианистые растворы с высокой концентрацией меди вначале приводят в контакт с чистым цинком, осаждавая при этом большую часть меди, а затем — с освинцованным цинком, осаждавая золото. При небольшом содержании меди использование освинцованного цинка позволяет избежать образования плотной пленки. В некоторых случаях во избежание накопления больших количеств меди в цианистых растворах последние после осаждения из них благородных металлов подвергают регенерации (гл. XI, § 4).

§ 2. Практика процесса

Растворы, поступающие на осаждение цинком, должны быть абсолютно прозрачны, так как взвешенные частицы, оседая на поверхности цинка, предотвращают его контакт

с раствором и препятствуют осаждению золота. Кроме того, взвешенные частицы загрязняют золотой осадок, что усложняет его последующую обработку. Поэтому золото-содержащие растворы, выходящие из сгустителей и фильтров и содержащие некоторое количество тонких взвешенных частиц, подвергают осветлению.

Для осветления растворов применяют песковые фильтры, рамные вакуум-фильтры, рамные фильтрпрессы, мешочные фильтры и т. д.

Наиболее прост по устройству песковый фильтр. Он представляет собой чан с ложным дном (подобно перколяционным чанам), покрытым тканью, поверх которой насыпают слой песка толщиной около 30 см. Фильтруясь через слой песка, раствор освобождается от твердых частиц. Периодически верхний слой песка заменяют свежим. Песковые фильтры занимают большую площадь, требуют периодической чистки и поэтому их применяют только на предприятиях небольшого масштаба.

На современных предприятиях наибольшее распространение для осветления цианистых растворов получили рамные вакуум-фильтры. Они состоят из вакуум-рам, устанавливаемых в чанах круглой формы.

Просачивание осветляемого раствора через рамы осуществляется с помощью центробежного насоса, создающего разрежение 30—50 кПа. Преимуществом этого осветлителя является высокая производительность на единицу занимаемой площади, простота конструкции и удобство в работе.

В некоторых случаях для осветления растворов используют рамные фильтрпрессы.

Помимо рамных вакуум-фильтров и рамных фильтрпрессов для осветления цианистых растворов иногда применяют мешочные фильтры. Мешочный осветлитель состоит из ряда цилиндрических мешков, сшитых из фильтровальной ткани (150×1500 мм), в которых под давлением 20—50 кПа подают осветляемый раствор. Мешочные фильтры удобны в работе. Производительность их примерно равна производительности вакуум-рам.

Значительные трудности в работе осветлителей возникают в связи с засорением фильтровальных тканей осадками карбоната и сульфата кальция и других соединений. Осадки забивают поры ткани, снижая скорость фильтрования, отлагаются в трубопроводах, желобах и других частях аппаратуры. В последующей операции осаждения золота малорастворимые соединения кальция засоряют фильтровальную ткань осадительной установки, переходят в золотосодержащий осадок, затрудняя его дальнейшую обработку.

Засоренную ткань с осветлителей и фильтров периодически восстанавливают обработкой разбавленной соляной кислотой. Однако эта операция малоэффективна и требует больших затрат рабочей силы и дорогой соляной кислоты.

На некоторых зарубежных фабриках осаждение солей из цианистых растворов в значительной степени предупреждают использованием различных реагентов, в первую очередь полифосфатов, таких как $(\text{NaPO}_3)_6$, $\text{Na}_5\text{P}_4\text{O}_{13}$ и др., подавая их в цианистый раствор перед осветлением. (1—3 г на 1 м³ раствора). Применение этих реагентов сокращает количество осадков, отлагающихся в порах ткани, и делает осадки более рыхлыми, что облегчает их удаление как механическими средствами, так и кислотной обработкой. В результате снижается расход фильтро-

важных тканей и кислоты и повышается качество золотосодержащих осадков, получаемых при последующем осаждении золота цинком.

На золотоизвлекательных фабриках ЮАР для осветления растворов применяют свечевые фильтры с фильтрующей поверхностью 38 и 48,5 м². Удельная производительность их по раствору ~60 м³/(м²·сут). Основное достоинство свечевых фильтров — простота разгрузки чека и возможность полной автоматизации процесса. Свечевой фильтр (рис. 78) представляет собой цилиндрический сосуд, разделенный перегородкой 1 на верхнюю 2 и нижнюю 7 камеры. Фильтрующими элементами, распо-

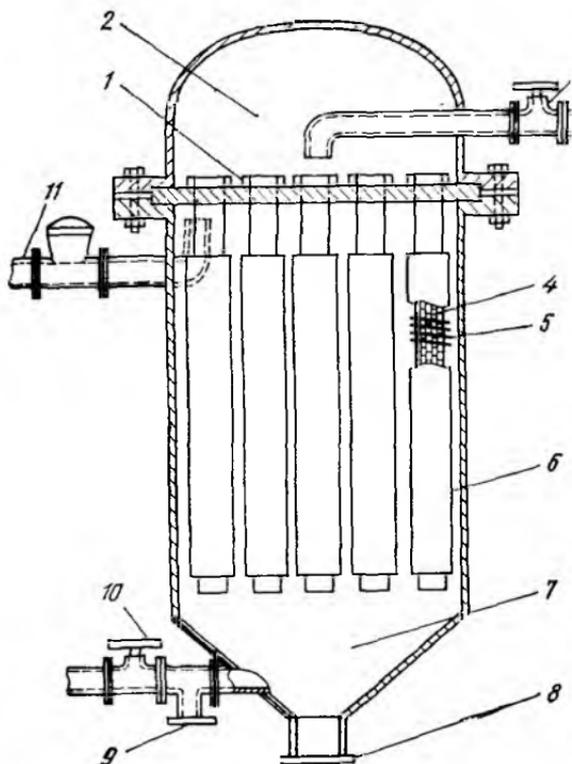


Рис. 78. Свечевой фильтр

ложенными в нижней камере, являются перфорированные трубы 4 с проводочной навивкой 5. Расстояние между витками проволоки 0,1 мм. Перед началом подачи осветляемого раствора на фильтрующих элементах путем циркуляции через фильтр специально приготовленной суспензии создается постель 6, играющая роль фильтровальной ткани. Для приготовления суспензии используют какое-либо пористое и инертное к цианистому раствору вещество, например, кизельгур или инфузорную землю (мелкодисперсная осадочная порода, представляющая, в основном, водный кремнезем $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Количество постели должно составлять примерно 0,75 кг на 1 м² фильтрующей поверхности. После создания постели в нижнюю камеру фильтра через вентиль 10 подают

под давлением осветляемый раствор. Твердые частицы задерживаются на фильтрующих элементах, а осветленный раствор проходит внутрь свечей и выводится из верхней камеры фильтра через вентиль 3. Кек периодически по мере его накопления разгружают через отверстие 8, подавая в верхнюю камеру сжатый воздух. Для сброса сжатого воздуха служит штуцер 11.

Из цианистых растворов золото осаждают с помощью цинковой пыли. Этот способ применяют на большинстве золотоизвлекательных предприятий, использующих цианистый процесс; он заключается в том, что осветленный золотосодержащий раствор подвергают деаэрации, смешивают с цинковой пылью и уксуснокислым свинцом и фильтруют для отделения золото-цинкового осадка при

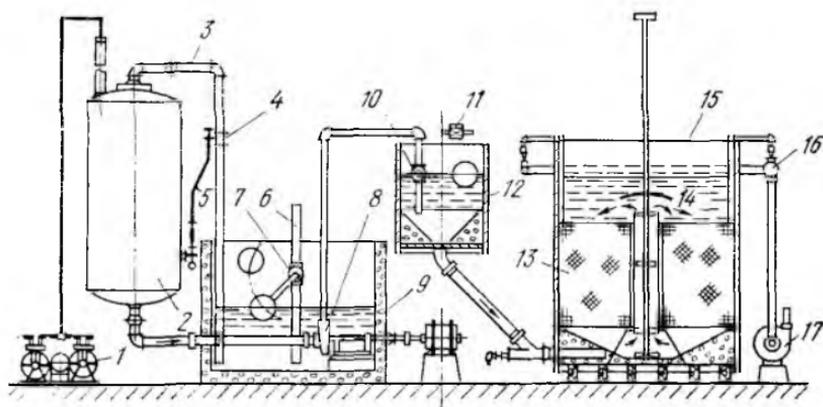


Рис. 79. Цепь аппаратов для осаждения золота цинковой пылью с применением вакуум-рам

одновременном осаждении золота. Вследствие большой поверхности освинцованной цинковой пыли процесс цементации протекает с высокой скоростью и полнотой, при этом основная масса золота осаждается во время просачивания раствора через слой кека, находящийся на поверхности фильтра.

Фильтрацию можно осуществлять на фильтрах различной конструкции: вакуум-рамах, фильтрпрессах, мешочных или свечевых фильтрах. На отечественных предприятиях распространены установки с вакуум-рамами. Схема цепи аппаратов такой установки показана на рис. 79.

Осветленные золотосодержащие растворы по трубе 6 поступают в чан 9. Подача раствора автоматически регулируется поплавковым устройством, связанным с клапаном 7. По трубе 3 раствор поступает в вакуум-ресивер (деаэра-

тор) 2, где с помощью вакуум-насоса 1 создается разрежение 700—725 мм рт. ст.

Вакуум-ресивер (рис. 80) представляет собой полый стальной цилиндр, в верхней части которого находится решетка из деревянных брусков. Падая сверху на эту ре-

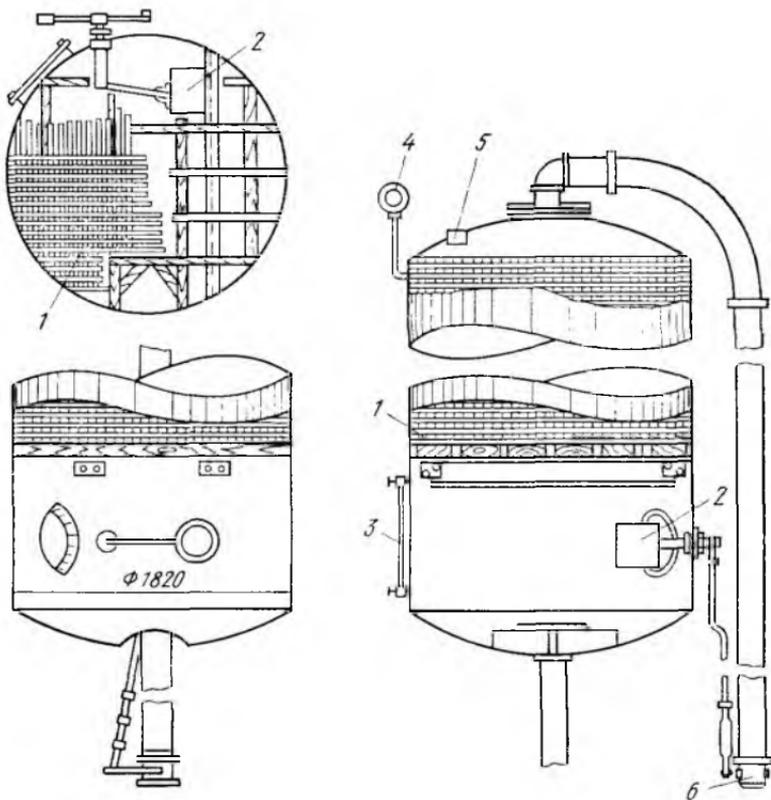


Рис. 80. Вакуум-ресивер для деаэрации цианистых растворов:

1 — решетка из деревянных брусков; 2 — поплавок; 3 — указатель уровня раствора; 4 — указатель разрежения; 5 — труба к вакуум-насосу; 6 — клапан

шетку, раствор разбивается на мелкие капли. Это способствует быстрому выделению растворенных газов под действием разрежения, создаваемого вакуум-насосом. В нижней части ресивера предусмотрен поплавок, связанный рычагом 5 (см. рис. 79) с клапаном 4 в питающей трубе 3. С помощью этого устройства в ресивере автоматически поддерживается примерно постоянный уровень раствора (~600 мм над дном).

Концентрация кислорода в растворе, выходящем из вакуум-ресивера, составляет 0,5—1,0 мг/л. Деаэрация растворов позволяет значительно снизить расход цинка, увеличить полноту и скорость осаждения золота, улучшить качество золотых осадков.

Из ресивера обескислороженный раствор центробежным насосом 8 подается в смеситель 12. Во избежание подсоса воздуха через сальники и обратного насыщения раствора кислородом насос устанавливают в чане 9 осветленного раствора. Подача раствора в смеситель регулируется поплавковым устройством, связанным с клапаном 10. Иногда, чтобы избежать установки центробежного насоса, вакуум-ресивер располагают примерно на 9 м выше смесителя. Перепад высот компенсирует разность давлений вне и внутри вакуум-ресивера, что позволяет осуществить транспортировку раствора самотеком.

В смесителе раствор смешивается с цинковой пылью, загружаемой питателем 11. Для подачи цинковой пыли применяют различные по конструкции питатели: барабанные, ленточные, шнековые, вибрационные. Из смесителя золотосодержащий раствор поступает в осадительный чан 15 с вакуум-рамами 13. В центре осадительного чана установлена широкая труба, по оси которой расположен вал, имеющий в нижней своей части пропеллер, а в средней — чугунное лопастное колесо. Частота вращения вала 130 об/мин. В результате работы мешалок цинковая пыль равномерно распределяется по всему объему чана.

Конструкции радиально расположенных вакуум-рам, рамных вакуум-фильтров и осветлителей аналогичны. С помощью гибких шлангов они присоединены к кольцевому трубопроводу 16, который в свою очередь соединен с центробежным насосом 17. Под действием разрежения обеззолоченный раствор просасывается внутрь рам, а золотой шлам остается на поверхности фильтровальной ткани в виде кека. Основное количество золота осаждается в течение того небольшого времени, когда раствор просачивается через слой цинковой пыли, находящейся на поверхности фильтровальных рам.

Уровень раствора в осадительном чане должен быть выше верхнего края вакуум-рам. С этой целью в осадительном чане устанавливают специальный поплавковый регулятор, выключающий насос 17 при опускании уровня раствора ниже допустимого.

Во избежание обратного наокислороживания раствора его поверхность в смесителе и осадительном чане должна

находиться в спокойном состоянии. С этой целью конец трубы, питающий смеситель, погружен ниже уровня раствора, а сам смеситель расположен на том же уровне, что и осадительный чан. Для этой же цели над верхним краем центральной трубы осадительного чана устанавливают дефлектор 14.

Цинковую пыль освинцовывают подачей раствора уксусно- или азотнокислого свинца в смеситель или в осветлительный чан. Количество свинцовых солей составляет примерно 10 % массы загружаемой цинковой пыли.

Разгрузку золото-цинкового осадка (сполоск аппарата) выполняют периодически (обычно 2—3 раза в месяц). Для этого останавливают погруженный насос 9 (см. рис. 79), питатель цинковой пыли и мешалки осадительного чана. Раствор из осадительного чана возможно полнее отфильтровывают через вакуум-рамы, а затем останавливают насос 16. После отстаивания оставшийся раствор сливают в запасной чан. Вакуум-рамы отсоединяют от кольцевого трубопровода, поднимают электротельфером и меняют на них полотняные чехлы. Внутреннюю поверхность чана и снятые с рам чехлы тщательно промывают, и золотой осадок, распульпованный водой, перекачивают в фильтр-пресс, где его фильтруют и промывают. Обезвоженный осадок передают на дальнейшую переработку. Иногда осадок снимают сильной струей воды без выемки вакуум-рам из чана.

По окончании сполоска рамы опускают в осадительный чан и присоединяют к кольцевому трубопроводу. Некоторое время через осадительный чан пропускают обеззолоченный раствор, чтобы набрать на вакуум-рамах необходимый слой цинковой пыли. Затем начинают подавать золотосодержащий раствор; при этом вначале загружают повышенное количество цинковой пыли.

Установка для осаждения золота с собиранием осадка на фильтрпрессе (рис. 81) в своих основных чертах подобна описанной. Преимущество фильтрпресса в его компактности. Однако стоимость таких установок относительно велика, и потому их применение ограничено.

В установке с собиранием осадка в мешочных фильтрах суспензия, состоящая из цианистого раствора и цинковой пыли, под небольшим давлением (~ 60 кПа) закачивается внутрь мешков из фильтровальной ткани, надетых на патрубки подводящей трубы и погруженных в чан с обеззолоченным раствором. Преимущество мешочных фильтров в их простоте и удобстве съема осадков. Установки с

мешочными фильтрами используют при небольших и средних масштабах производства.

На отечественных предприятиях для осаждения золота цинковой пылью применяют осадительные установки производительностью 250, 500, 1200 и 2400 м³ раствора в сутки. В установках большой производительности (1200 и

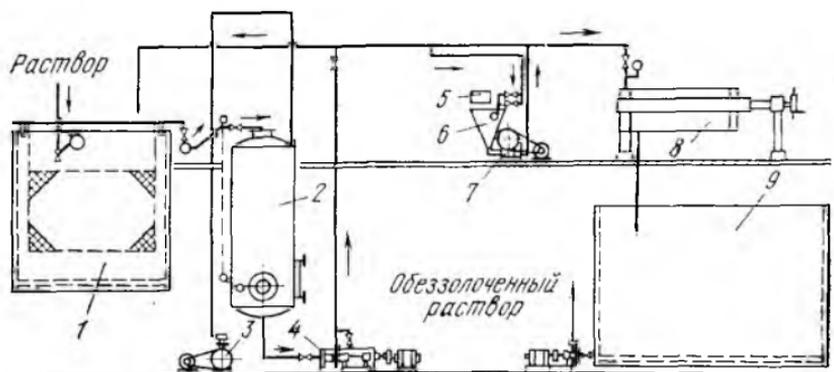


Рис. 81. Цепь аппаратов для осаждения золота цинковой пылью с применением фильтр-пресса:

1 — рамный осветлитель; 2 — вакуум-ресивер; 3 — вакуум-насос; 4 — центробежный насос с гидравлическим затвором; 5 — питатель цинковой пыли; 6 — смеситель; 7 — плунжерный насос; 8 — осадительный фильтр-пресс; 9 — чан обеззолоченного раствора

2400 м³/сут) используют рамные вакуум-фильтры, на установках малой производительности (250 и 500 м³/сут) — мешочные. Характеристика осадительных установок дана в табл. 11.

На золотоизвлекающих предприятиях ЮАР для отделения осадка от обеззолоченного раствора с успехом применяют свечевые фильтры (см. гл. XI, § 2). Фильтрующей средой является смесь кизельгура с цинковой пылью, приготовляемая в отдельном чане и периодически используемая для создания фильтрующего слоя. Сполоск осуществляется при помощи сжатого воздуха и на него затрачивается несколько минут вместо 3—4 ч на рамных фильтрах. Переходящий в осадок кизельгур играет при последующей плавке роль кварцевого флюса. Основные преимущества свечевых фильтров заключаются в отсутствии сравнительно непрочных фильтровальных тканей, многократном сокращении времени сполоска, меньшей затрате рабочей силы, возможности автоматизации процесса осаждения.

Т а б л и ц а 11. Характеристика установок для осаждения золота цинковой пылью

Характеристика установки	Мешочные установки		Рамные установки	
	одинарные	двойные	одинарные	двойные
Производительность, м ³ ./сут	250	500	1200	2400
Осветлитель:				
число рам	20	40	32	64
размер рам, мм	1500×1500		1500×3000	
общая площадь, м ²	90	180	306	612
число чанов	1	2	2	4
размеры чана, м	1,8×1,8×2,15*		4×3,0	
вместимость одного чана, м ³	5,5	2 по 5,5	2 по 30	4 по 30
Вакуум-ресивер:				
размеры, мм	550×3000		1800×3600	
объем, м ³	0,58		9	
Осадительный фильтр:				
тип	Мешочный		Рамный	
число мешков или рам	48	96	24	48
размеры, мм	130×1500		1200×1940	
общая площадь, м ²	29	58	100	200
число чанов	1	2	1	2
размер чанов, м	1,5×1,5×1,2*		3,1×3,125	
объем чана, м ³	4		16	
Количество центробежных насосов, шт		1	3	5
Общая потребная мощность, кВт	6	9	22	35
Общая масса металла (без вакуум-насоса, двигателя и труб), т	2,5	4,2	7,5	13,2
Занимаемая площадь, м ²	50	80	200	350
Необходимый объем задания, м ³	250	400	1600	2900

* Прямоугольные.

Из-за легкой окисляемости цинковой пыли в ней всегда присутствует некоторое количество оксида. В высококачественной пыли должно быть не менее 95—97 % металлического цинка, а содержание класса +0,105 мм не должно превышать 5 %. Имея большую удельную поверхность, такая пыль осаждает золото с высокой скоростью и полно-

той. Цинковую пыль транспортируют и хранят в плотно закрывающейся таре.

При небольшом содержании золота в растворе расход цинковой пыли составляет обычно 15—25 г на 1 т раствора; в случае богатых растворов он повышается до 40—50 г на 1 т раствора. Расход свинцовых солей составляет примерно 10—30 % расхода пыли. Степень осаждения золота достигает 99,5—99,9 %, концентрация золота в обеззолоченных растворах не превышает 0,02—0,03 г/м³.

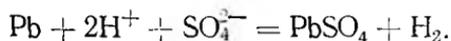
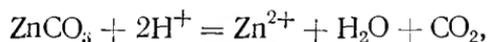
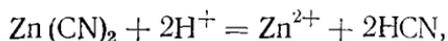
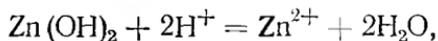
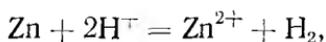
§ 3. Обработка цианистых осадков

В результате осаждения благородных металлов цинковой пылью получают цианистые осадки (шламы) с весьма сложным вещественным составом. Наряду с золотом и серебром в них содержится избыток металлического цинка, металлический свинец, гидроксид и карбонат цинка, простой цианид цинка, карбонат и сульфат кальция, соединения меди, железа, мышьяка, сурьмы, селена, теллура. Кроме того, в небольших количествах в осадках присутствуют оксиды кальция, алюминия, кремния и т. д. В осадках накапливаются также такие элементы, содержание которых в исходной руде весьма невелико. Осаждаясь из больших объемов цианистых растворов, эти элементы концентрируются в шламах. Так, даже при очень низком содержании в исходной руде никеля, кобальта, вольфрама, молибдена и др. заметные количества этих металлов могут присутствовать в шламах.

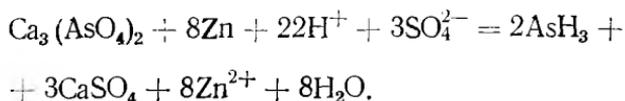
Состав осадков зависит от состава цианистых растворов и условий осаждения. Содержание золота, цинка, свинца, меди в осадках колеблется в следующих пределах, %: 5 — (30—35) Au, 20—60 Zn, (4—5)—(20—25) Pb, от десятых долей процента до 20—30 Cu. В осадках некоторых фабрик содержится до 12 % селена.

Способ обработки осадков определяется их составом, масштабом производства и рядом других факторов.

Наибольшее распространение получил способ, заключающийся в кислотной обработке осадка, прокалке (сушке) и плавке его с получением золото-серебряного сплава. По этому способу промытый и обезвоженный осадок поступает на выщелачивание 10—15 %-ным раствором H₂SO₄. Цель этой операции — удаление основной массы цинка и других кислоторастворимых соединений. Основными реакциями являются следующие:



Во время выщелачивания выделяются такие ядовитые газы, как синильная кислота HCN, арсин AsH₃ и стибин SbH₃. Последние образуются при взаимодействии водорода (в момент его выделения) с содержащимися в золото-цинковом осадке мышьяковистыми и сурьмянистыми соединениями, например:



Выщелачивание проводят в футерованных листовым свинцом чанах диаметром 2—3 и высотой 1,5—2 м. Перемешивание осуществляют мешалками или сжатым воздухом. Во избежание отравления обслуживающего персонала чаны закрывают колпаками, присоединенными к мощной вытяжной системе, и размещают в изолированном помещении, снабженном хорошей приточно-вытяжной вентиляцией. Процесс выщелачивания протекает довольно бурно и сопровождается пенообразованием. Расход серной кислоты составляет 1—2 кг на 1 кг осадка.

По окончании растворения пульпу фильтруют, золото-содержащий остаток тщательно промывают водой. Фильтрат и промывные воды обычно содержат некоторое количество золота (иногда до 16 г/м³). Поэтому их пропускают через контрольный фильтр или колонки, наполненные активным углем или ионообменной смолой. В результате этого содержание золота в растворах снижается до 0,05—0,20 г/м³. Такие растворы сбрасывают в отвал или, если это экономически целесообразно, используют для получения сульфата или карбоната цинка. Сернокислый цинк получают кристаллизацией из раствора; карбонат цинка осаждают содой, прокаливают до оксида и отправляют на цинковый завод.

Осадок после промывки фильтруют и направляют на сушку. В результате кислотной обработки содержание цинка в осадке снижается до нескольких процентов. В то же

Таблица 12. Изменение состава цианистых осадков при обработке их серной кислотой (в числителе — состав исходных осадков, в знаменателе — после обработки серной кислотой)

Номер проб	Содержание, %						
	Au	Ag	Zn	Pb	Cu	S _S	S _{SO₄}
1	19,3	1,88	48,17	8,74	0,47	4,19	Следы
	52,0	4,58	4,32	24,23	1,49	2,63	8,75
2	17,78	1,50	21,97	26,64	0,79	5,90	0,30
	25,76	2,37	6,80	40,34	1,39	6,37	3,92

время содержание золота возрастает до 50 % и более. Свинец при выщелачивании почти не удаляется вследствие малой растворимости сульфата свинца. Поэтому содержание свинца в выщелоченном осадке значительно выше, чем в исходном.

В табл. 12 приведены два примера изменения состава осадков при обработке их серной кислотой.

В некоторых случаях для обработки вместо серной кислоты применяют 31—32 %-ный раствор HCl. При этом помимо цинка, удается перевести в раствор также почти весь свинец и кальций. Поэтому в осадках, обработанных соляной кислотой, содержание благородных металлов выше, чем в осадках после сернокислотного выщелачивания. Изменение состава осадков при обработке их соляной кислотой показано в табл. 13.

Цианистые осадки, получаемые при обработке медистых золотосодержащих руд, могут содержать до 30 % Cu. Металлическая медь не растворяется в серной и соляной кислотах. Поэтому кислотная обработка таких осадков не позволяет получить кондиционный продукт, годный для дальнейшей переработки. В связи с этим цианистые осадки с высоким содержанием меди после удаления цинка серной кислотой подвергают сернокислотному выщелачиванию в присутствии какого-либо окислителя — аммиачной селитры NH₄NO₃, диоксида марганца MnO₂, хлорного железа FeCl₃ и т. д. Помимо меди, в раствор переходит небольшое количество благородных металлов. Осаждение их осуществляют цемен-

Таблица 13. Изменение состава цианистых осадков при обработке их 31—32 %-ным раствором HCl (в числителе — состав исходных осадков, в знаменателе — после обработки соляной кислотой)

Номер пробы	Содержание, %				
	Au	Ag	Zn	Cu	Pb
1	4,07/38,7	7,09/22,4	40,0/1,8	0,6/0,31	8,45/1,2
2	5,51/41,8	5,72/42,0	55,0/0,7	2,52/9,6	7,90/0,45
3	10,45/43,1	6,70/21,0	37,5/0,4	0,37/1,3	8,6/0,5

тащей металлическим железом. Окислительное выщелачивание позволяет снизить содержание меди в цианистых осадках до 1—4 %.

Осадки после кислотной обработки прокаливают при 500—700 °С с целью сушки материала и перевода благородных металлов в оксиды для их ошлакования при последующей плавке. При прокалке осадка удаляются влага, гидратная вода, разлагаются остатки углекислых и цианистых солей, окисляется недорастворенный цинк. Во избежание потерь благородных металлов вследствие пылеуноса материал при прокаливании не перемешивают. Прокалку ведут в противнях из нержавеющей стали, помещенных в полочные электрические печи; в некоторых случаях ее заменяют сушкой при 110—120 °С. Прокаленные осадки смешивают с флюсами и плавят на золотосеребряный сплав.

Цель плавки — дополнительное отделение примесей и получение золотосеребряного сплава, пригодного для аффинажа. В качестве флюсов используют соду, буру, кварцевый песок, плавиковый шпат. В осадках всегда содержится некоторое количество серы, поэтому при плавке существует опасность образования штейна, хорошо растворяющего благородные металлы. Во избежание образования штейновой фазы в шихту для плавки осадков с высоким содержанием серы, помимо флюсов, вводят также окислитель — натриевую селитру NaNO_3 или диоксид марганца MnO_2 . Добавка окислителя не только предупреждает образование штейна, но и способствует окислению и переходу в шлак благородных металлов, благодаря чему золотосеребряный сплав получается более чистым.

Плавку на золотосеребряный сплав можно вести в печах различной конструкции. Долгое время в практике золотоизвлекательных предприятий применяли тигельные и небольшие отражательные печи, отопляемые жидким или твердым топливом (нефть, мазут, уголь). Плавку обычно ведут при 1100—1200 °С. Оксиды, в том числе оксид свинца, образующийся при диссоциации сульфата свинца, переходят в шлак. Процесс ведут до полной жидкоподвижности шлака. По окончании плавки содержимое печи выливают в изложницы. После застывания расплава изложницы опрокидывают и отделяют шлак от сплава. Если выплавленный металл недостаточно чист, его гранулируют, выливая медленно в воду, а затем вместе с флюсами подвергают повторной плавке.

Содержание благородных металлов в получаемых слитках зависит от состава исходных цианистых осадков. В некоторых наиболее благоприятных случаях удается полу-

чить сплавы 950—980-й пробы (по сумме золота и серебра). Слитки взвешивают, опробуют и отправляют на аффинажный завод.

Полученный при плавке шлак содержит застрявшие в нем корольки благородных металлов. Поэтому его собирают и по мере накопления повторно плавят. При вылипании переплавленного шлака в изложницу нижняя часть его оказывается значительно обогащенной благородными металлами. Эту часть отделяют, а из оставшейся части золота и серебро извлекают в отдельной ветви (амальгамацией или обогащением на шлюзах и столах с последующим цианированием хвостов).

В настоящее время плавку осадков ведут в электрических печах. Так, на крупных предприятиях ЮАР применяют наклоняющиеся трехэлектродные дуговые печи с графитовыми электродами вместимостью по металлу 750 кг. Эти печи требуют меньше обслуживающего персонала, имеют значительно большую производительность, работа их полностью механизирована и частично автоматизирована. Шлаки, получаемые в этих печах, значительно беднее по содержанию благородных металлов по сравнению со шлаками тигельных и отражательных печей. Это позволяет направлять их в основной производственный цикл фабрики, а не перерабатывать в отдельной ветви. Плавка осадков в таких печах обходится дешевле, чем в отражательных и тигельных.

Описанная схема переработки цианистых осадков наиболее распространена и универсальна. Однако в отдельных случаях осадки можно перерабатывать более простыми методами. Один из них — непосредственная плавка сырых осадков без их предварительной кислотной обработки и сушки. Возможности этого способа ограничены; его применяют только если содержание благородных металлов в цианистом осадке достаточно высоко. Достоинством способа, помимо его простоты, является также сокращение потерь благородных металлов при сушке, перемешивании и т. д.; основные недостатки — получение сравнительно низкопробных слитков, большой расход флюсов и образование вязких шлаков, богатых благородными металлами.

Другой упрощенный способ переработки осадков, довольно часто применяемый на заводах ЮАР, Ганы и Австралии, состоит в окислительном обжиге осадков с последующей плавкой. При обжиге цинк возгоняется в виде оксида; одновременно окисляется ряд примесей, что облегчает последующую плавку.

В зарубежных странах цианистые осадки независимо от применяемой технологии полностью перерабатывают на самих ЗИФ, а конечным продуктом каждой фабрики являются слитки золотосеребряного сплава, отправляемые на аффинажные заводы. Такая практика имеет существенные недостатки. Главный из них — заметные потери золота вследствие несовершенства технологии обработки осадков.

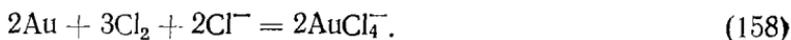
Основными каналами потерь благородных металлов являются промывные воды, пыль и шлаки. Совершенствование процесса обработки с целью повышения извлечения золота и серебра ограничивается небольшим масштабом производства. По этой же причине на зарубежных фабриках не налажено извлечение из осадков цинка, свинца, меди и других сопутствующих металлов. Себестоимость обработки осадков велика.

Обработку Au—Zn осадков рациональнее производить централизованно на специализированных предприятиях, где можно использовать более совершенную технологию. Один из вариантов такой технологии показан на рис. 82.

Осадки двукратно обрабатывают 30—32 %-ным раствором HCl, при этом цинк, свинец, железо, оксид кальция и другие кислоторастворимые примеси переходят в раствор. После промывки и сушки осадок плавят с флюсами на золотосеребряный сплав. Из солянокислых растворов и промывных вод доизвлекают благородные металлы и затем с помощью цинковой пыли цементируют свинец и медь.

После гидролитической очистки от железа из растворов осаждают карбонат цинка, который далее прокаливают до оксида. Такая технология обеспечивает высокое извлечение драгоценных металлов (99,9 % Au и 99,4 % Ag) и предусматривает попутное извлечение цинка, свинца и меди, которые в виде соответствующих продуктов отправляют на заводы цветной металлургии.

Рассмотренные схемы обработки осадков имеют существенные недостатки, из которых главный — невозможность получения чистого золота. В связи с этим интересна схема обработки осадков, созданная в Австралии и Южной Африке (рис. 83). На цианистый осадок воздействуют серной кислотой для перевода в раствор кислоторастворимых примесей. Полученная пульпа (без фильтрования) поступает на хлорирование газообразным хлором. В результате этой операции практически все золото (99,8 %) переходит в раствор:



Серебро в виде AgCl остается в нерастворимом осадке. Пульпу после хлорирования фильтруют, и из фильтрата с помощью сернистого газа осаждают металлическое золото:

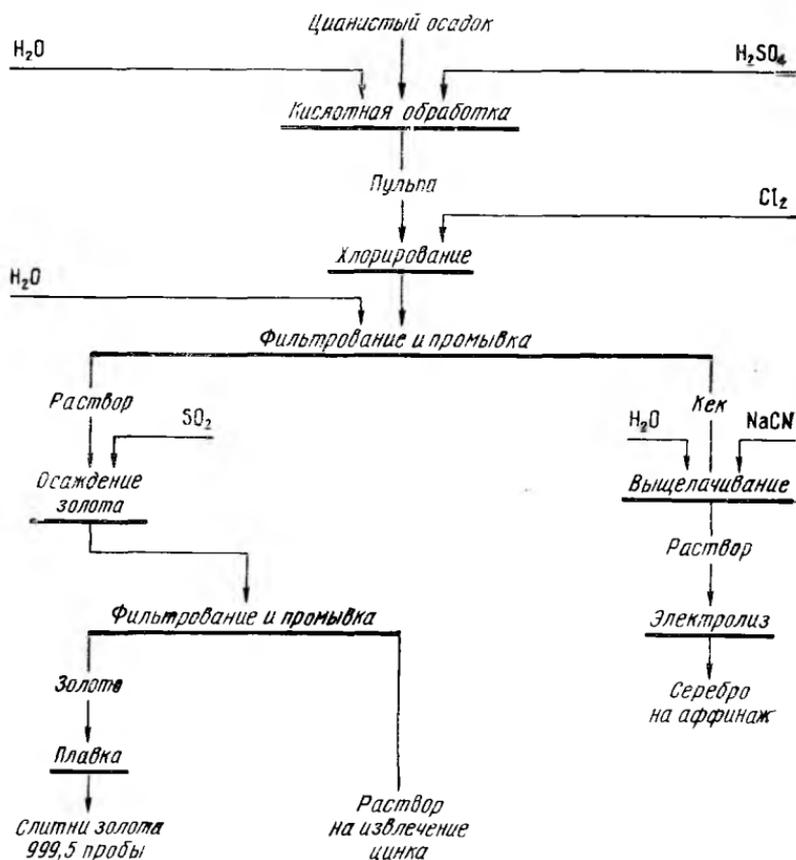
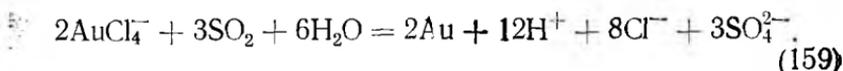


Рис. 83. Переработка цианистых осадков методом хлорирования

Полученный золотой осадок переплавляют в слитки. Из нерастворимого остатка после хлорирования с помощью 5 %-ного раствора NaCN выщелачивают серебро и небольшое количество оставшегося золота. Полученный раствор подвергают электролизу для осаждения металлического серебра. В качестве примеси одновременно осаждается и золото. Осадок катодного серебра идет на аффинаж. Без-

возвратные потери золота по этой схеме не превышают 0,04 %. Достоинство схемы — получение чистого металлического золота 999,5 пробы, во многих случаях не требующего дополнительного аффинажа.

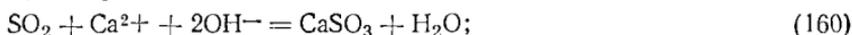
§ 4. Регенерация цианистых растворов

Обеззолоченные цианистые растворы, получаемые после осаждения золота цинковой пылью, содержат довольно значительное количество свободного цианида, а также комплексные цианистые соединения, образующиеся в результате взаимодействия цианистых растворов с различными минералами, входящими в состав обрабатываемых руд. При удалении этих растворов в отвал с ними теряется некоторое количество цианида, что повышает удельный расход этого реагента. В целях использования цианида обеззолоченные цианистые растворы иногда подвергают регенерации.

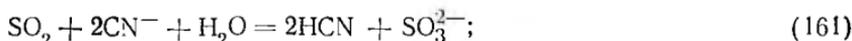
Из методов регенерации наиболее известен способ подкисления цианистых растворов с последующим поглощением летучего цианистого водорода раствором щелочи. Для подкисления применяют сернистый газ или серную кислоту, а для поглощения синильной кислоты — раствор извести или едкого натра.

При подкислении цианистых растворов протекают следующие химические реакции:

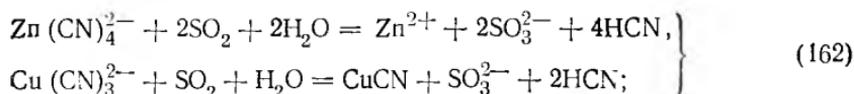
1) нейтрализация защитной щелочи:



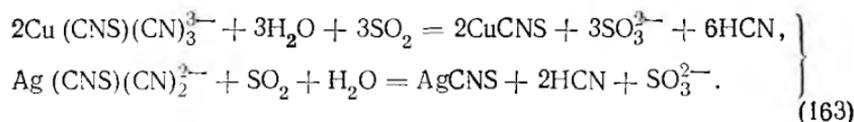
2) разложение свободного цианида с получением синильной кислоты:



3) разложение комплексных цианистых солей:



4) разложение комплексных роданистых солей:



Выделяющаяся синильная кислота поглощается раствором щелочи:



Как видно из приведенных реакций, полностью цианид регенерируется только при разложении свободного цианида и цинксинеродистой соли. Ферроцианиды и золотосинеродистая соль вообще не разлагаются в слабокислых растворах. При разложении других комплексных солей наряду с выделением синильной кислоты из раствора выпадают в осадок простые цианиды и роданиды (CuCN , CuCNS , AgCNS , AgCN и др.). Эти осадки требуют отдельной специальной обработки для извлечения ценных металлов и цианида.

Для полной регенерации цианида из медьсинеродистой соли И. Н. Плаксин и М. А. Кожухова предложили использовать хлорное железо в серноокислом растворе. При этом весь цианид, входящий в комплексную соль, выделяется в виде синильной кислоты:

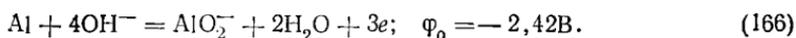


Из-за высокой токсичности выделяющейся синильной кислоты аппаратура для регенерации растворов должна быть полностью герметизирована.

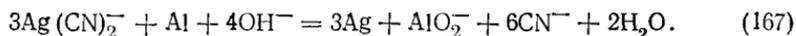
В экономическом отношении регенерация цианистых растворов представляет интерес в тех случаях, когда обработка руды сопровождается чрезмерно высоким расходом цианида.

§ 5. Осаждение алюминием

Так же, как и цинк, алюминий способен вытеснить благородные металлы из цианистых растворов. Однако в отличие от цинка алюминий не образует комплексных соединений с ионами CN^- , и окисление его протекает с образованием алюминат-ионов AlO_2^- :



Поэтому цементация благородных металлов алюминием сопровождается регенерацией цианида:



Осаждение алюминиевой пылью применяли в течение некоторого времени при извлечении серебра цианированием. При цианировании серебряных руд, содержащих сотни граммов металла на 1 т руды, расход цианида на растворение серебра составляет значительную величину. Поэтому возможность регенерации цианида при осаждении алюминием имеет в этом случае существенное значение.

Золото осаждается алюминием значительно хуже серебра. Полное осаждение золота достигается, только если в цианистом растворе присутствует достаточное количество серебра (не менее 60 г на 1 м³ раствора).

Из-за медленного смачивания алюминиевой пыли цианистым раствором осаждение алюминием протекает медленнее по сравнению с осаждением цинковой пылью и требует более длительного контакта раствора с осадителем. Поэтому при осаждении алюминиевой пылью осадитель перемешивают с раствором в течение времени, достаточного для достижения необходимой полноты осаждения. Получаемый осадок содержит до 85 % благородных металлов и при плавке с флюсами дает высокопробный слиток.

При осаждении алюминием в цианистых растворах не должно быть извести, так как в присутствии ионов Ca^{2+} образуется нерастворимый алюминат кальция: $2\text{AlO}_2^- + \text{Ca}^{2+} = \text{CaAl}_2\text{O}_4$, который переходит в осадок и затрудняет его плавку. Для удаления извести в цианистые растворы перед осаждением добавляют соду. Образующемуся осадку карбоната кальция дают отстояться, а свободный от извести раствор направляют на осаждение. Из-за низкой скорости осаждения, необходимости удаления извести способ осаждения алюминием не получил широкого практического применения.

§ 1. Свойства ионообменных смол

Сорбция золота ионитами — новое прогрессивное направление в развитии золотоизвлекательной промышленности.

Как известно, ионитами называют нерастворимые твердые высокомолекулярные вещества, которые вследствие наличия в них ионогенных (активных) групп способны поглощать из растворов электролитов положительно или отрицательно заряженные ионы в обмен на эквивалентные количества других ионов, имеющих заряд того же знака.

Ионообменными свойствами обладают очень многие природные и искусственные соединения. Однако по практическому значению первое

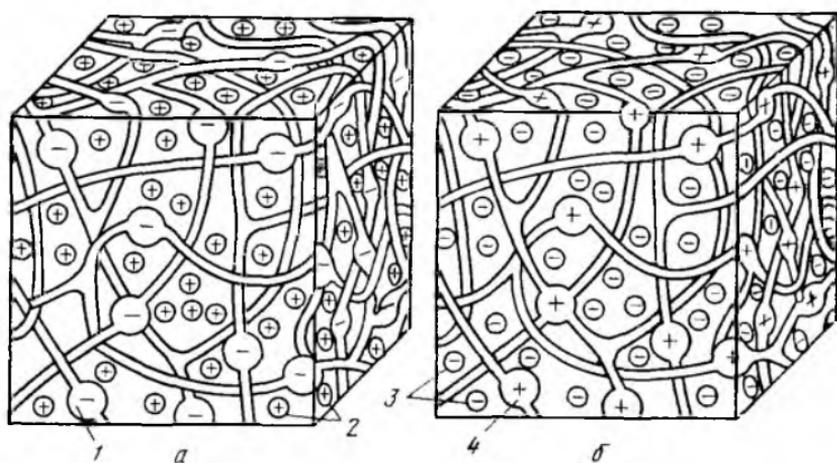


Рис. 84. Пространственные модели катионита (а) и анионита (б):

1, 4 — матрица с фиксированными ионами; 2, 3 — противоионы

место занимают иониты на основе синтетических смол — ионообменные смолы.

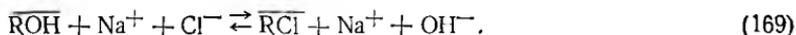
Макромолекула ионообменных смол состоит (рис. 84) из гибких переплетающихся нитей полимерных молекул, углеводородные цепи которых имеют поперечные связи — мостики, образующие матрицу (каркас) смолы. Матрица несет неподвижно закрепленные на ней заряженные группы — фиксированные ионы. Заряд фиксированных ионов нейтрализуется распределенными внутри смолы подвижными ионами противоположного знака, так называемыми противоионами. Фиксированные ионы связаны с противоионами и образуют с ними ионогенные группы. Подвижность противоионов способствует вступлению их в реакцию обмена с ионами того же знака, находящимися в растворе. Матрица ионита с фиксированными отрицательными ионами представляет собой полианион, а с фиксированными положительными ионами — поликатион. Если фиксированные ионы несут отрицательный заряд, то ионит способен к обмену катионов и называется катионитом, если заряд

положительный, то ионит способен к обмену анионов и называется анионитом.

При контактировании с растворами электролитов катиониты обменивают находящийся в их структуре противоион, например катиониты H^+ , на эквивалентное количество другого катиона, находящегося в растворе:

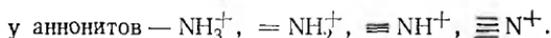
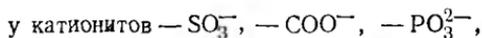


Аналогично аниониты при контактировании с растворами электролитов обменивают находящийся в их структуре противоион, например анион OH^- , на эквивалентное количество другого аниона, присутствующего в растворе:



В этих уравнениях через R обозначен каркас ионита; фаза ионита отмечена чертой.

На ионообменные свойства смолы большое влияние оказывает природа фиксированного иона. Наиболее часто в качестве фиксированных ионов служат



Очевидно, что ионный обмен может протекать только в условиях, когда ионогенная группа диссоциирована. По степени диссоциации ионогенной группы, содержащей в качестве противоиона ион H^+ или OH^- , ионообменные смолы делят на сильно- или слабокислотные катиониты и сильно- или слабоосновные аниониты.

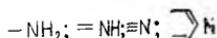
Например, такие ионогенные группы как $-\text{SO}_3\text{H}$ или $-\text{PO}_3\text{H}_2$, практически полностью диссоциированы в водных растворах. Поэтому катиониты, содержащие эти группы, являются сильнокислотными. Сильнокислотные катиониты способны к обмену катионами в широком интервале pH, т. е. в кислой, нейтральной и щелочной средах. Наоборот, катиониты, содержащие слабодиссоциирующую карбоксильную группу $-\text{COOH}$, являются слабокислотными. Они проявляют ионообменные свойства только в щелочной среде.

Сильноосновные аниониты способны к обмену анионами как в кислоте, так и в щелочной среде; в качестве ионогенных групп они содержат хорошо диссоциирующие группы четвертичных аммониевых или пиридиновых оснований или их солей:



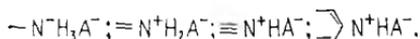
где R , R_1 , R_2 , R_3 — углеводородные радикалы, или каркас смолы; A^- — анион.

В состав слабоосновных анионитов входят первичные, вторичные и третичные аминогруппы или пиридиновая группа:



Способность к ионному обмену у этих ионитов обусловлена тем, что, обладая слабоосновными свойствами, аминогруппы и пиридиновая

группа в кислой среде присоединяют протон (подобно аммиаку), образуя с анионом кислоты соответствующую ионогенную группу:

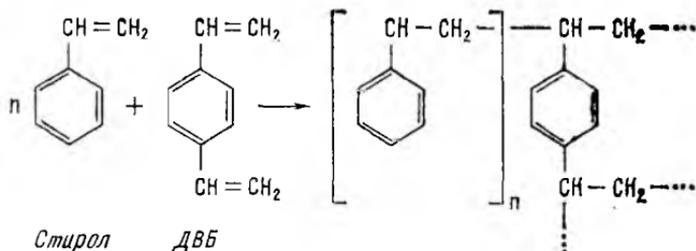


Однако в щелочной и даже нейтральной среде образовавшаяся соль гидролизует, теряя присоединенную молекулу кислоты, а следовательно, и способность к обмену анионов. Поэтому такие аниониты можно использовать лишь в кислых средах.

Помимо сильно- и слабоосновных анионитов существуют аниониты смешанной основности (полифункциональные). Такие аниониты содержат одновременно сильноосновные четвертичные аммониевые (или пиридиновые) группы и слабоосновные аминогруппы (или пиридиновые группы).

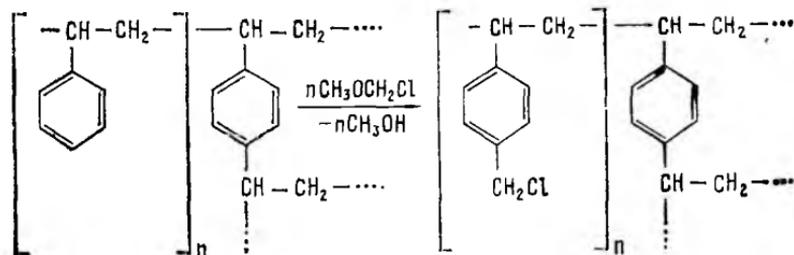
Ионообменные смолы синтезируют по реакциям полимеризации или поликонденсации мономерных молекул органических соединений. Ионогенные группы вводят в исходные мономерные или уже в готовую матрицу.

Широко распространено применение ионитов полимеризационного типа на основе стирола и дивинилбензола (ДВБ). Стирол и ДВБ сополимеризуют, получая пространственный сополимер:

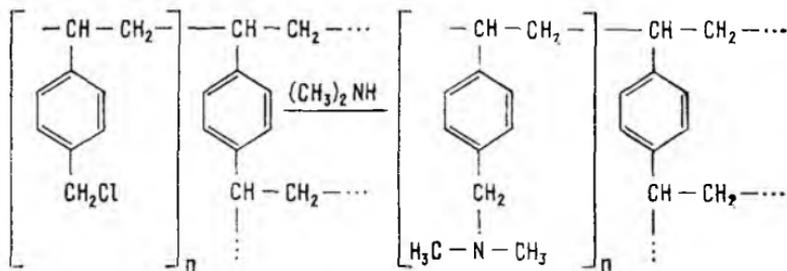


Дивинилбензол играет роль мостикообразователя, «сшивая» линейные цепи полистирола. Изменяя соотношение между количеством стирола и ДВБ, можно регулировать расстояние между поперечными связями (степень «сшивки») и тем самым изменять размеры ячеек смолы. В результате появляется возможность синтезировать смолы с различной степенью селективности по отношению к крупным и мелким ионам. Например, искусственно увеличивая степень поперечной сшивки (количество ДВБ), можно свести к минимуму обмен больших ионов при сохранении обмена малых ионов («ситовой» эффект).

Полученный сополимер стирола и ДВБ служит исходным сырьем для получения многих ионообменных смол. При обработке его концентрированной серной кислотой получают сильнокислотный катионит, содержащий сульфогруппу $-\text{SO}_3\text{H}$. Для получения анионитов сополимер хлорметируют монохлорметиловым эфиром:

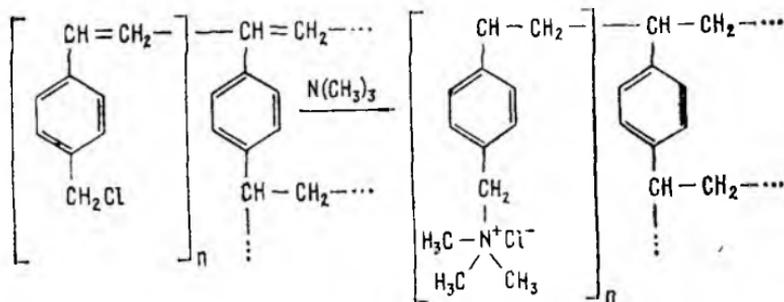


Полученный хлорметилированный сополимер аминируют, получая различные типы анионитов. Основность анионита зависит при этом от типа применяемого амниа. При аминировании аммиаком, первичными или вторичными аминами получают слабоосновные аниониты, например:



Часть образующихся третичных аминогрупп взаимодействует с хлорметильными группами других молекул сополимера, давая группы солей четвертичных аммониевых оснований. Поэтому в получаемых этим способом смолах наряду со слабоосновными группами содержится 10—20 % сильноосновных групп.

При использовании третичных аминов получают сильноосновные аниониты:



Применяя смесь аминов различной основности, можно получить аниониты смешанной основности.

Большое распространение получили ионообменные смолы с четко выраженными физическими порами — макропористые иониты. Их получают введением в реакционную массу в процессе полимеризации какого-либо инертного органического растворителя (например, высших углеводородов или спиртов), который захватывается массой, а затем удаляется отгонкой уже из пространственного сополимера. Представляя собой как бы затвердевшую губку, такие иониты имеют развитую внутреннюю поверхность, достигающую 40—60 м² на 1 г ионита против 0,1—0,2 м² для обычных (гелевых) ионитов. Благодаря наличию крупных пор и каналов, облегчающих диффузию ионов к активным центрам, макропористые иониты отличаются повышенными кинетическими свойствами.

Обычно ионообменные смолы получают в виде гранул правильной сферической формы размером от 0,5 до 3 мм.

При погружении в воду иониты набухают, поглощая определенное количество воды. Проникновение воды в ионит обусловлено стремлением ионов, находящихся в смоле, к гидратации (можно считать, что ионит представляет собой высоко концентрированный раствор, стремящийся разбавиться). Набухание сопровождается растяжением пространственной сетки смолы и увеличением ее объема, что облегчает проникновение ионов внутрь зерна ионита и ускоряет ионный обмен. Способность ионита к набуханию зависит от числа ионогенных групп и степени сшивки матрицы. Чем больше ионогенных групп и чем меньше степень сшивки (жесткость каркаса), тем сильнее набухает ионит. Набухание зависит также от концентрации раствора, причем в концентрированных растворах оно слабее, чем в разбавленных; характеризуется коэффициентом набухания, равным отношению удельного объема набухшей смолы к удельному объему смолы в воздушносухой форме. Коэффициент набухания может колебаться в довольно широких пределах. Так, для ионитов на основе стирола и ДВБ он изменяется от 1,5—2 для сильносшитых смол (15—20% ДВБ) до 5—10 для слабосшитых (0,5—2% ДВБ).

Одна из наиболее важных характеристик ионита — его обменная емкость, т. е. количество ионов, которое может быть поглощено единицей массы ионита. Различают полную, равновесную и рабочую обменные емкости.

Полная обменная емкость характеризует максимальное количество ионов, которое может быть поглощено смолой при полном насыщении всех способных к обмену ионогенных групп, и определяется концентрацией ионогенных групп в смоле. Для полифункциональных смол различают полную обменную емкость по отдельным типам активных групп. Очевидно, что для каждого ионита полная обменная емкость есть величина постоянная. Ее обычно выражают в миллиграмм-эквивалентах на 1 г ионита в воздушно-сухом состоянии.

Равновесная обменная емкость — это количество ионов определенного вида, поглощенных смолой, находящейся в равновесии с раствором определенного состава. Равновесная обменная емкость — величина не постоянная, она зависит от состава раствора (концентрации извлекаемого иона, присутствия примесей и т. д.). Ее обычно определяют статическим методом: навеску ионита выдерживают в контакте с раствором определенного состава в течение времени, достаточного для установления равновесия, после чего определяют количество поглощенного иона. Равновесную обменную емкость выражают в миллиграмм-эквивалентах или в миллиграммах извлеченного компонента на 1 г ионита в воздушно-сухом состоянии.

В реальных технологических процессах равновесие между ионитом и раствором обычно не достигается. В этом случае пользуются понятием рабочей емкости, понимая под ней содержание извлекаемого компонента, например, золота, в ионите в конкретных условиях сорбции. Рабочую емкость выражают в тех же единицах, что и равновесную обменную емкость.

§ 2. Сорбционное выщелачивание

Сорбцию благородных металлов ионообменными смолами можно осуществлять как из осветленных цианистых растворов, так и непосредственно из пульп в процессе цианирования.

Первый способ предполагает извлечение золота из руды обычными приемами цианирования с тем лишь отличием, что осаждение золота из цианистого раствора осуществляют не цементацией металлическим цинком, а сорбцией его ионообменной смолой. Однако вследствие высокой стоимости ионитов этот способ не может конкурировать с более дешевым и хорошо освоенным способом осаждения цинком.

Второй способ состоит в том, что в контакт с ионообменной смолой приводят не осветленный золотосодержащий раствор, а непосредственно пульпу в процессе цианирования. Растворяясь в цианистом растворе, благородные металлы переходят в жидкую фазу пульпы и, одновременно, сорбируются ионитом. Вследствие совмещения операций выщелачивания и сорбции этот процесс называется сорбционным выщелачиванием.

После окончания выщелачивания и сорбции смолу отделяют, а обеззолоченную пульпу направляют в отвал. Для выделенной смолы из пульпы используют то, что частицы сорбента имеют значительно больший размер (гранулы диаметром от 0,5 до 2 мм) по сравнению с частицами измельченной руды. Пульпу пропускают через грохот, размеры ячейки которого больше, чем рудных частиц, и меньше, чем размер частиц ионита. Крупные частицы смолы задерживаются сеткой, а мелкие рудные частицы вместе с раствором проходят сквозь нее.

Насыщенный золотом ионит регенерируют десорбцией золота и примесей и вновь направляют на сорбционное выщелачивание.

Сорбция из пульпы позволяет устранить из технологической схемы золотоизвлекательной фабрики громоздкую и дорогостоящую операцию фильтрации и промывки пульпы после цианирования, что является одним из важнейших достоинств этого метода. Другое достоинство состоит в том, что во многих случаях он обеспечивает значительно более высокое извлечение золота. Это связано с тем, что введение ионита в цианируемую пульпу резко снижает концентрацию золота в растворе и, следовательно, сорбцию его природными сорбентами (углистыми веществами, тончайшими частицами глинистых минералов), часто присутствующими в золотосодержащих рудах. В отдельных случаях повышение извлечения золота может достигать 10—20 %.

Дополнительным и немаловажным преимуществом сорбционного выщелачивания является также то, что в

присутствии ионита процесс растворения золота протекает заметно быстрее по сравнению с обычным цианированием. Это обусловлено, по-видимому, частичной сорбцией ионитом некоторых присутствующих в растворе вредных примесей, тормозящих растворение благородных металлов.

В 1969 г. в СССР было пущено первое в мире золотоизвлекательное предприятие, использующее сорбционное выщелачивание. С тех пор эта технология, благодаря своим преимуществам, получила широкое распространение в отечественной золотоизвлекательной промышленности. Быстрому внедрению этого метода способствовал опыт, накопленный урановой промышленностью, где сорбционный процесс успешно применяют с 50-х годов.

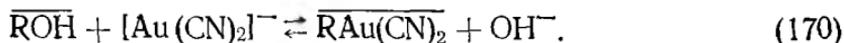
Основополагающие работы по созданию научных основ и широкому внедрению сорбционного процесса в урановую и золотоизвлекательную промышленность выполнены в СССР под руководством акад. Б. Н. Ласкорина.

Сорбционная технология — прогрессивная, быстро развивающаяся область гидрометаллургии. Приоритет в ней принадлежит нашей стране.

§ 3. Особенности сорбции золота из цианистых растворов и пульп

В цианистых растворах золото находится в виде комплексных анионов, поэтому для его сорбции применяют аниониты.

При контакте ионита с цианистым раствором золото переходит в фазу смолы:



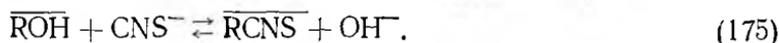
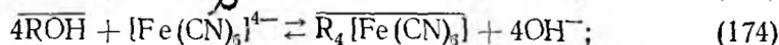
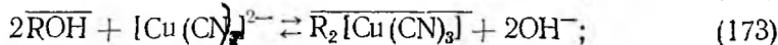
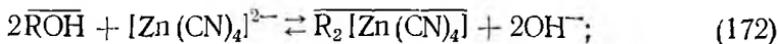
По аналогичной реакции сорбируется серебро.

Реакция (170) обратима, поэтому с повышением равновесной концентрации золота в растворе C_{Au} величина равновесной обменной емкости ионита по золоту E_{Au} растет. Зависимость $E_{\text{Au}} = f(C_{\text{Au}})$, т. е. изотерма сорбции, является важнейшей характеристикой ионита и используется для оценки эффективности его применения в сорбционном процессе.

Кроме золота, на анионите в заметных количествах сорбируются анионы CN^- :



а также многочисленные примеси, присутствующие в рабочих цианистых растворах:



В результате протекания этих побочных реакций часть активных групп ионита оказывается занятой анионами примесей, что снижает емкость смолы по золоту. Поэтому при сорбции из технологических цианистых растворов,

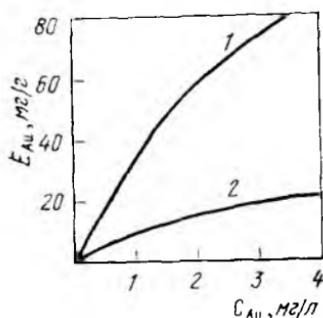


Рис. 85. Изотермы сорбции золота анионитом АМ-2Б из чистого (1) и технологического (2) золотосодержащих растворов

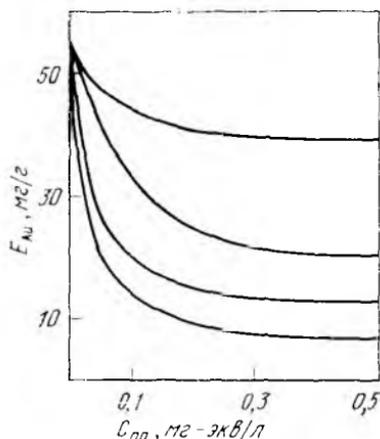


Рис. 86. Зависимость емкости E_{Au} анионита АМ-2Б по золоту от цианистых комплексов железа, меди, никеля и цинка — соответственно кривые сверху вниз, первая, вторая, третья, четвертая по данным Б. Н. Ласкорина с сотр., 1978 г.)

концентрация примесей в которых может в десятки и даже в сотни раз превосходить концентрацию золота, изотерма сорбции всегда расположена ниже, чем при сорбции из чистых (искусственных) золотосодержащих растворов (рис. 85)

Присутствующие в цианистых растворах анионы проявляют различное сродство к анионитам, т. е. сорбируются ими в различной степени. Как показали многочисленные исследования, для большинства анионитов наблюдается следующий порядок сорбции комплексных анионов метал-

лов: $[\text{Au}(\text{CN})_2]^- > [\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} > [\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-} > [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- > [\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-} > [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

В соответствии с современными воззрениями основным фактором, определяющим место аниона в этом ряду, является величина энергии гидратации иона: с ее уменьшением сродство аниона к аниониту возрастает. Энергия гидратации анионов определяется, прежде всего, их зарядом и радиусом. При уменьшении заряда и увеличении радиуса она уменьшается. Этим объясняется повышенная селективность анионитов к крупным однозарядным комплексам золота по сравнению с двухзарядными комплексами цинка и никеля и особенно с четырехзарядными комплексами железа.

Комплексные анионы серебра и меди занимают в этом ряду место, не соответствующее их заряду. Это объясняется, по-видимому, тем, что в фазе ионита серебро и медь образуют комплексы с более высоким, чем в растворе, координационным числом, например, $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$ и $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ (В. Е. Дементьев, А. А. Пунишко и др., 1980 г.). Образование таких комплексов способствует то, что в фазе смолы концентрация сорбированных ионов CN^- значительно выше, чем в растворе. С учетом формы нахождения анионов в фазе ионита ряд средств можно представить в следующем виде: $[\text{Au}(\text{CN})_2]^- > [\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} > [\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-} >$

Таблица 14. Физико-химические свойства анионитов

Свойство	АМ — 2Б	АП — 3×8п	АП — 2×12п
Основность	Бифункциональный	Бифункциональный	Бифункциональный
Активные группы	—N(CH ₃) ₂ и —N ⁺ (CH ₃) ₃	—N(CH ₃) ₂ и —N ⁺ (CH ₃) ₃	—N ⁺ (CH ₃) ₂ [—] —CH ₂ —N(CH ₃) ₂
Структура	Макропористый	Макропористый	Макропористый
Содержание, ДВБ, %	10	8	12
Полная обменная емкость, мг-экв/г	3,2	3,5	3,1
В том числе по сильноосновным группам	0,54	0,95	1,1
Насыпная масса, г/см ³	0,42	0,49	0,42
Удельная поверхность, м ² /г	53	40	40

$> [Ag(CN)_3]^{2-} > [Cu(CN)_4]^{3-} > [Fe(CN)_6]^{4-}$, что, в общем, соответствует отмеченным выше закономерностям изменения энергии гидратации анионов с изменением их заряда.

На рис. 86 показано влияние концентрации примесей ($C_{пр}$) — цианистых комплексов железа, меди, никеля и цинка на равновесную обменную емкость E_{Au} анионита АМ—2Б по золоту при сорбции из раствора, содержащего 2,5 мг/л золота. Видно, что депрессирующее действие примесей возрастает с увеличением их концентрации и зависит от положения примеси в ряду сродства к аниониту: чем выше сродство, тем сильнее понижение емкости, обусловленное присутствием этой примеси.

Анионы хлора, сульфата, тиосульфата и т. д., также всегда присутствующие в рабочих цианистых растворах, имеют значительно меньшее сродство к анионитам и потому не столь сильно снижают их емкость по золоту.

Физико-химические свойства некоторых анионитов, пригодных для сорбции золота, приведены в табл. 14.

Как правило, сорбции осуществляется из пульпы, жидкая фаза которых имеет низкую концентрацию золота (обычно 2—10 мг/л). При этом содержание золота в растворе отвальной пульпы не должно превышать 0,02—0,03 мг/л. Применяемый анионит должен иметь достаточно высокую емкость при всех концентрациях золота — от начальной до сбросной.

На рис. 87 представлены изотермы сорбции золота различными анионитами из пульпы, жидкая фаза которой содержала, мг/л: 0,6 Au; 1,1 Fe; 1,5 Cu; 1,2 Ni; 0,6 Zn; 200 CN^- ; рН 10,6. Видно, что во всем интервале концентраций золота бифункциональные аниониты АМ—2Б, АП—3×8п и АП—2××12п превосходят по емкости сильноосновной анионит АМ—П. Наибольшую емкость имеет анионит АМ—2Б, изотерма сорбции которого расположена выше изотерм сорбции всех других анионитов.

АМ — п	АМ
Сильноосновной — $N^+(CH_3)_3$	Сильноосновной — $N^+(CH_3)_3$
Макропористый	Гелевый
10	10
3,5	3,5
2,7	3,4
0,45	0,67
42	0,1

Важной характеристикой анионита является его селективность по отношению к золотоцианистому комплексу. Селективность ионита зависит от его природы. Многочисленные исследования показывают, что аниониты смешанной основности значительно превосходят по селективности сильноосновные аниониты. При этом в большинстве случаев между селективностью ионита и его емкостью по золоту существует связь: чем селективнее сорбент, тем выше его емкость. Эта связь отражает конкурентный характер сорбции золота и примесей. В табл. 15 приведены значения равновесных обменных емкостей и селективности анионитов различных типов, насыщенных из пульпы того же состава, что и в предыдущем примере. Селективность оценивалась как отношение емкости смолы по золоту E_{Au} и суммарной емкости по металлам-примесям $\Sigma E_{прим}$. Видно, что бифункциональные аниониты АМ—2Б, АП—2×12п и АП—3×8п значительно превосходят сильноосновной анионит АП—п как в отношении селективности, так и в отношении емкости по золоту. Из бифункциональных анионитов наибольшую емкость и селективность проявляет анионит АМ—2Б.

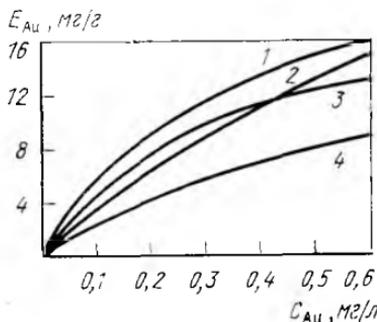


Рис. 87. Изотермы сорбции золота анионитами:

1 — АМ—2Б; 2 — АП—3×8п;
3 — АП—2×12п; 4 — АМ—п

Механизм ионообменного процесса включает три стадии: 1) диффузию поглощаемых противоионов из раствора к поверхности зерна; 2) диффузию поглощаемых ионов в объеме смолы от поверхности в глубь зерна ионита и вытесняемых ионов — во встречном направлении; 3) диффузию вытесняемых ионов от поверхности ионита в объем раствора.

Исследования показывают, что скорость всего процесса сорбции определяется либо скоростью диффузии в зерне ионита (гелевая диффузия), либо скоростью диффузии через пленку раствора, прилегающую к поверхности ионита (пленочная диффузия). В первый период контакта ионита с раствором процесс обычно лимитируется пленочной диффузией, а затем — гелевой.

В реальных условиях скорость сорбции невелика, продолжительность контакта, необходимая для установления равновесия между смолой и золотосодержащим раствором

(пульпой), составляет несколько десятков часов. В первую очередь сорбируются анионы, обладающие малым сродством к иониту (железо, медь, серебро). Однако при увеличении длительности контакта эти анионы постепенно вытесняются анионами с повышенным сродством к смоле (золото, цинк, никель). Поэтому при насыщении ионита из поликомпонентных растворов его емкость по золоту, цинку и никелю постепенно возрастает, а по железу, меди и серебру проходит через максимум (рис. 88).

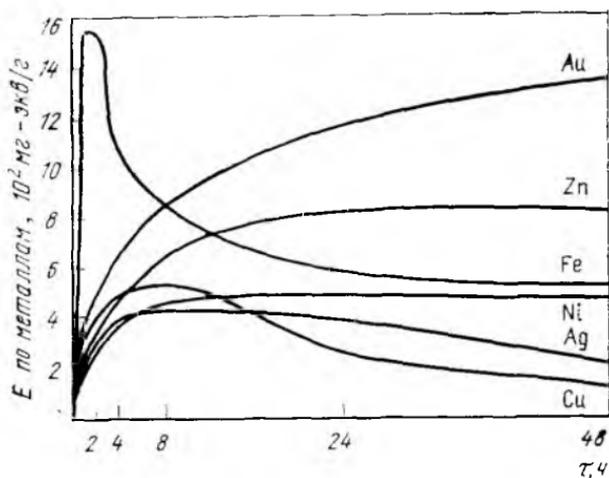


Рис. 88. Кинетика насыщения анионита АМ-2Б металлами из поликомпонентного раствора

При сорбционном выщелачивании зерна ионита подвергаются абразивному воздействию пульпы, претерпевают многочисленные столкновения со стенками аппаратуры,

Таблица 15. Емкость и селективность анионитов (по данным Б. Н. Ласкорина с сотрудниками, 1974 г.)

Ионит	E, мг/г					Селективность $\frac{E_{Au}}{\sum E_{прим}}$
	Au	Zn	Ni	Cu	Fe	
АМ-п	8,1	4,3	5,5	25,6	13,5	0,2
АП-3×8п	12,8	3,2	4,4	19,1	3,2	0,4
АП-2×12п	13,6	3,4	3,5	15,8	3,2	0,5
АМ-2Б	15,3	3,1	3,5	4,7	1,3	1,2

дренажными сетками и т. д. Это приводит к частичному разрушению смолы. Мелкие осколки ионита проходят сквозь сетки дренажных устройств и вместе с пульпой уходят в отвал. В результате повышается расход сорбента. Во избежание этого смола должна иметь высокую механическую прочность. Приведенные в табл. 17 аниониты этому условию удовлетворяют достаточно хорошо.

§ 4. Технологические параметры сорбционного процесса

Сорбционное выщелачивание проводят в непрерывном режиме в каскаде из нескольких последовательно соединенных аппаратов при противоточном движении пульпы и ионита. Пульпу подают в первый аппарат и выводят из последнего. Свежий (регенерированный) анионит загружают в последний (по ходу движения пульпы) аппарат, насыщенную золотом смолу выводят из первого. Для разделения смолы и пульпы каждый аппарат оборудован специальным сетчатым дренажем. Использование противоточного движения смолы и пульпы позволяет получать максимально насыщенную золотом смолу при минимальных потерях растворенного золота с отвальной пульпой.

При прочих равных условиях емкость анионита тем больше, чем выше концентрация золота в жидкой фазе пульпы. Поэтому перед выводом насыщенного анионита на регенерацию он должен контактировать с цианистой пульпой, жидкая фаза которой имеет достаточно высокую концентрацию золота. Это достигается тем, что золотосодержащую руду перед сорбционным выщелачиванием подвергают предварительному цианированию без ионита для частичного перевода золота в раствор. Полученную пульпу подают на сорбционное выщелачивание, где происходит до растворение золота и его сорбция из пульпы. Принципиальная схема этого процесса показана на рис. 89.

Как известно, важным параметром массообменных процессов, осуществляемых при противотоке обменивающихся фаз, является число теоретических ступеней контакта, необходимое для достижения заданных показателей.

Рассмотрим сорбционный каскад, состоящий из n ступеней контакта пульпы и смолы (рис. 90). Примем для простоты, что в процессе сорбции дополнительного растворения золота не происходит, т. е. все растворимое золото переходит в жидкую фазу пульпы уже на стадии предварительного цианирования. Пусть концентрация золота в

растворе уменьшается по ходу движения пульпы от начальной X_n до конечной (сбросной) X_k , содержание золота в анионите при движении его навстречу пульпе возрастает от начального Y_n (остаточная емкость ионита после регенерации) до конечного Y_k (емкость насыщенного ионита). Теоретической ступени соответствует такая часть каскада,

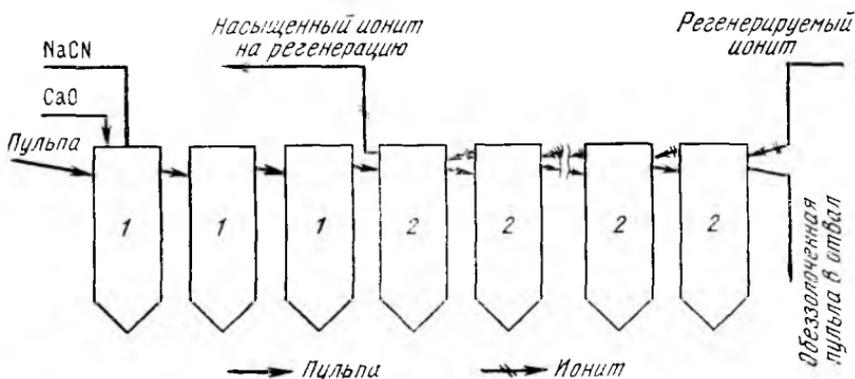


Рис. 89. Принципиальная схема сорбционного выщелачивания;

1 — аппараты для предварительного цианирования; 2 — аппараты для сорбционного выщелачивания

с противоположных сторон которой выходят ионит и раствор (пульпа), имеющие равновесные по отношению друг к другу содержания золота. На рис. 93 равновесию соответствуют соотношения содержаний золота X_1 и Y_k , X_2 и $Y_{2..}$ X_i и Y_i и т. д.

Составим материальный баланс по золоту для хвостовой части каскада, включающей ступени с i -той по n -ую. Учитывая, что в стационарном режиме работы количество золота, поступающего в любую часть каскада, равно количеству золота, уходящего из нее, получим:

$$X_{i-1} Q + Y_n \bar{G} = X_k Q + Y_i \bar{G}, \quad (176)$$

где Q — объемный поток жидкой фазы пульпы, $m^3/ч$; \bar{G} — массовый поток ионита (в пересчете на воздушно-сухой), $кг/ч$; X_k , X_{i-1} — концентрация золота в жидкой фазе отвальной пульпы и пульпы, поступающей на i -тую ступень соответственно, $г/м^3$; Y_n , Y_i — остаточная емкость регенерированного ионита и ионита после i -той ступени сорбции соответственно, $г/кг$.

Из соотношения (176) находим:

$$Y_i = Y_0 + Q/\bar{G}(X_{i-1} - X_k). \quad (177)$$

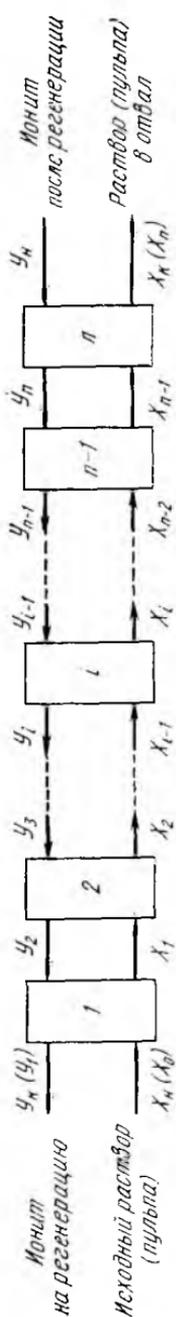


Рис. 90. Противоточный сорбционный каскад (поправка: вместо Y_{i-1} читать Y_{i+1})

Уравнение (177), называемое уравнением рабочей линии, выражает зависимость между содержаниями золота X_{i-1} , Y_i в неравновесных между собой растворе и ионите в любом сечении каскада. В координатах $Y-X$ ему соответствует прямая линия, проходящая через точку с координатами X_K , Y_0 , с наклоном к оси абсцисс под углом, тангенс которого равен отношению потоков жидкой фазы пульпы и смолы.

С помощью изотермы сорбции и рабочей линии можно графическим методом определить число теоретических ступеней n , обеспечивающее при заданном отношении Q/\bar{G} снижение концентрации золота в жидкой фазе пульпы от X_n на входе в каскад до X_K на выходе. Метод заключается в последовательном — от ступени к ступени — определении содержаний золота в ионите и растворе с помощью изотермы сорбции и рабочей линии. При этом надо учитывать, что в рассматриваемом каскаде содержания золота X_1-Y_K , $X_2-Y_2...X_i-Y_i$ связаны между собой изотермой сорбции, а содержания X_n-Y_K , $X_1-Y_2...X_i-Y_{i+1}$ — рабочей линией. Порядок определения n заключается в следующем (рис. 91). По заданному значению X_n с помощью рабочей линии AB находим Y_K . Зная Y_K , по изотерме сорбции OC находим X_1 . По величине X_1 и рабочей линии определяем Y_2 , а по нему с помощью изотермы сорбции — X_2 и т. д. до тех пор, пока X_i не станет $X_i \leq X_K$. Число ступеней сорбции n определяется как число ступеней на ломаной линии, вписанной между рабочей линией и изотермой сорбции. Для случая, изображенного на рис. 91, $n=4$.

С увеличением отношения Q/\bar{G} (уменьшением потока сорбента) возрастает угол наклона рабочей линии к оси абсцисс, что приводит к росту степени использования емкости ионита — величина

Y_k приближается к значению равновесной (предельной) емкости, определяемой изотермой сорбции. Однако при этом, как видно из рис. 91, возрастает необходимое число ступеней сорбции. Очевидно, что отношение Q/\bar{G} не может быть выше, чем отвечающее рабочей линии AB' . Обычно величину Q/\bar{G} выбирают такой, чтобы степень использования емкости ионита составила 70—90 %.

Видно также, что число ступеней зависит от формы изотермы сорбции: с увеличением крутизны подъема ее начального участка (т. е. с увеличением селективности сорбента по отношению к золоту) n уменьшается. Отсюда вытекает одно из важных требований, предъявляемых к иониту, — сорбент должен иметь достаточно высокую емкость в широком диапазоне концентраций золота в жидкой фазе пульпы — от начальной (обычно 2—10 мг/л) до сбросной (0,02—0,03 мг/л). Низкая емкость анионита при малых концентрациях золота в растворе потребует большого числа ступеней сорбции для достижения сбросного содержания золота.

Рассмотренные выше закономерности в основной своей части справедливы также для процесса сорбционного выщелачивания, в котором наряду с сорбцией растворенного золота идет дорастворение металла из твердой фазы. Исследовательские работы показывают, что для проведения сорбционного выщелачивания золота с применением анионита АМ—2Б требуются 3—4 теоретические ступени сорбции.

Следует заметить, что число теоретических ступеней сорбции нельзя отождествлять с числом аппаратов в сорбционном каскаде, так как ионит и пульпа, выходящие из каждого отдельно взятого аппарата, далеки от равновесия. Это обусловлено тем, что продолжительность пребывания отдельных зерен ионита в аппарате непрерывного действия с перемешиванием находится в очень широких пределах — от весьма малой до превышающей во много раз время, не-

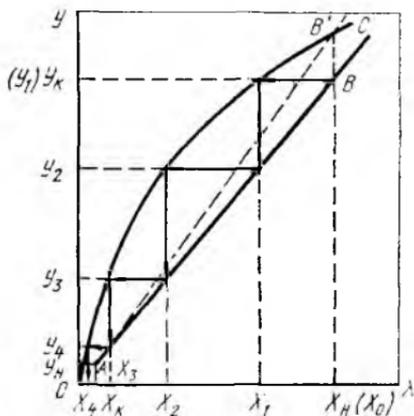


Рис. 91. Графический метод определения числа ступеней сорбции:

OC — изотерма сорбции; AB и AB' — рабочие линии

обходимое для установления равновесия. Поэтому, даже если средняя продолжительность нахождения ионита в аппарате, равная отношению объема ионита в этом аппарате к его объемному потоку, превосходит время, необходимое для установления равновесия, значительная часть зерен смолы находится в аппарате недостаточно долго, в результате чего емкость выходящего из него сорбента будет меньше равновесной.

Для увеличения степени приближения к равновесию ионита и раствора (т.е. степени использования емкости смолы) необходимо уменьшить долю зерен сорбента с малым временем пребывания в аппарате. Как известно, наиболее просто и эффективно подобные задачи решаются последовательным соединением нескольких аппаратов. Поэтому сорбционные каскады обычно состоят из 10—12 последовательно соединенных аппаратов — по 3—4 аппарата на каждую ступень сорбции, что позволяет достичь приемлемой степени использования емкости ионита.

Помимо числа ступеней сорбции, важными параметрами сорбционного процесса являются поток ионита, продолжительность сорбционного выщелачивания, продолжительность пребывания ионита в аппаратах сорбционного выщелачивания и единовременная загрузка ионита.

Поток ионита \bar{G} определяется из уравнения материального баланса по золоту для каскада сорбционного выщелачивания.

$$QX_n + \bar{G}Y_n = QX_k + \bar{G}Y_k, \quad (178)$$

где Q — объемный поток пульпы, м³/ч; X_n , X_k — концентрация золота в исходной и сбросной пульпе соответственно (суммарно в твердой и жидкой фазах), г/м³; \bar{G} , Y_n , Y_k — обозначают те же величины, что и в уравнении (176).

Из уравнения (178) получим:

$$\bar{G} = (QX_n - QX_k)/(Y_n - Y_k). \quad (179)$$

Следовательно, поток смолы должен быть увеличен при увеличении количества (потока) извлекаемого золота и уменьшен при возрастании емкости сорбента.

Продолжительность сорбционного выщелачивания τ , т.е. время прохождения пульпы через весь каскад аппаратов сорбции должно быть достаточным как для максимально полного довыщелачивания золота из твердой фазы, так и для практически полной сорбции растворенного металла из жидкой фазы. Лимитирующим процессом, определяющим значение τ , является обычно процесс довыщелачива-

ния золота. В большинстве случаев продолжительность сорбционного выщелачивания лежит в пределах от 10 до 20 ч. Поток пульпы Q и продолжительность сорбционного выщелачивания τ определяют суммарный полезный объем всех аппаратов V в каскаде: $V = Q\tau$.

Продолжительность пребывания смолы в аппаратах сорбционного выщелачивания $\bar{\tau}$ должна обеспечивать достаточно высокую степень насыщения смолы золотом. Значение $\bar{\tau}$ определяется, в основном, кинетическими свойствами применяемого сорбента. Для ионита АМ-2Б продолжительность контакта, необходимая для установления равновесия между смолой и раствором, составляет 40—60 ч. Поэтому для каскада, состоящего из 3—4 ступеней сорбции, общая продолжительность пребывания смолы в аппаратах сорбционного выщелачивания должна равняться примерно 150—200 ч. Увеличение $\bar{\tau}$ сверх этого значения обычно нецелесообразно, так как не дает существенного выигрыша в емкости ионита, но приводит к повышенным потерям сорбента в результате механического разрушения.

Под единовременной загрузкой смолы \bar{V} м³ понимают общий объем ионита в аппаратах сорбционного выщелачивания. Единовременная загрузка должна обеспечивать, во-первых, необходимую для насыщения ионита продолжительность контакта его с пульпой $\bar{\tau}$, т. е. удовлетворять условию $\bar{V} = \bar{Q}\bar{\tau}$ (где \bar{Q} — объемный поток ионита, м³/ч), во-вторых, достаточно высокую скорость сорбции, гарантирующую практически полное поглощение растворенного золота ионитом за время прохождения пульпой сорбционных аппаратов. При $\bar{\tau} = 150—200$ ч выполнение первого условия оказывается обычно достаточным и для выполнения второго.

Иногда, например, при переработке углистых руд (гл. XVI, § 6), необходимо по возможности увеличить скорость сорбции, так как вследствие снижения концентрации золота в жидкой фазе пульпы возрастает извлечение золота из выщелачиваемой руды. В этом случае единовременная загрузка может быть повышена до величины, соответствующей $\bar{\tau} = 300—400$ ч. Естественно, при этом несколько возрастают потери ионита в результате его механического разрушения.

Часто под единовременной загрузкой ионита понимают его объемную концентрацию в пульпе (\bar{V}/V) 100 %.

Практически эта характеристика ограничена пределами 1,5—2,5 %. В отдельных случаях ее повышают до 3—4 %.

Поведение серебра в сорбционном процессе существенно отличается от поведения золота. Это отличие обусловлено значительно меньшим сродством к анионитам иона $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ по сравнению с ионом $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$. При совместном присутствии в растворе золота и серебра сорбируется преимущественно золото. Поэтому проведение сорбции в режиме максимального насыщения смолы по золоту ведет к значительным потерям серебра.

Для предотвращения потерь серебра можно увеличить поток ионита. Очевидно, однако, что этот путь малоэффективен, так как ведет к снижению емкости сорбента по обоим металлам. Другой, более совершенный путь заключается в проведении сорбции в две стадии (Пунишко А. А. и др., 1975 г.). На первой стадии сорбируют золото, на второй — серебро. После первой стадии получают максимально насыщенную золотом смолу и пульпу, в жидкой фазе которой золота практически нет. Последнее позволяет достичь на второй стадии сорбции приемлемой емкости сорбента по серебру при высоком извлечении этого металла.

§ 5. Аппаратурное оформление и практика сорбционного выщелачивания

Сорбционное выщелачивание проводят в агитаторах с пневматическим перемешиванием — пачуках. Принцип работы пачука для сорбционного выщелачивания ясен из схемы, приведенной на рис. 92. Перемешивание пульпы с находящейся в ней смолой осуществляется циркулятором 1. Для транспортирования пульпы в следующий аппарат, а смолы — в предыдущий служит аэролифт 2. Смола отделяется от пульпы с помощью наклонно установленной сетки 4 с размером ячейки меньшим, чем размер зерен ионита, но превышающим частицы выщелачиваемой руды. Аэролифтом 2 пульпа подается на сетку 4, проходит сквозь нее и по желобу 3 поступает в следующий аппарат. Частицы смолы задерживаются сеткой и, скатываясь по ней в желоб 5, направляются в предыдущий пачук.

В зависимости от масштаба производства применяют пачуки объемом до 500 м³.

Конструкция пачука для сорбционного выщелачивания показана на рис. 93. Пачук имеет циркулятор 1, аэролифт 2 и дренажное устройство 3. Последнее в виде надстройки расположено на крышке аппарата. Пульпа со смолой аэ-

ролифтом 2 подается в дренажное устройство 3 и с помощью отражателя 4 направляется вниз на распределительное устройство 5. Через щели распределителя пульпа со смолой попадает на наклонные дренажные сетки 6 из нержавеющей стали с размером отверстий 0,4 мм. В зависимости от объема пачука количество дренажных сеток может быть от 2 до 12, а их общая площадь — от 1 до 15 м². Сетки натянуты на выдвижные деревянные рамки и расположены двумя параллельными рядами с

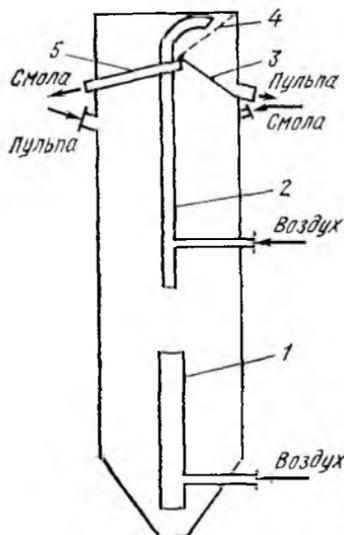


Рис. 92. Принцип работы пачука для сорбционного выщелачивания

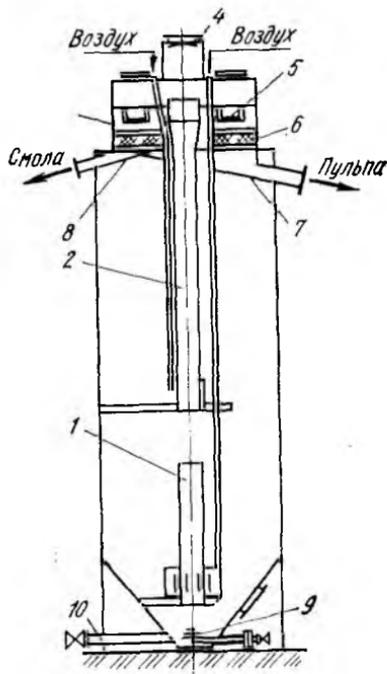


Рис. 93. Пачук для сорбционного выщелачивания

наклоном к центру аппарата. Удельная производительность дренажных сеток весьма велика: для кварцевых кристаллических руд она достигает 50 и даже 100 м³ пульпы на 1 м² поверхности сетки в 1 ч, для глинистых руд составляет 20—25 м³/(м²·ч). Расход воздуха на транспортирование пульпы 1,5—3 м³/м³.

Пройдя сквозь сетки, пульпа попадает в два расположенных под ними наклонных желоба 7 и по ним выводится в следующий аппарат. Для передвижения смолы в предыдущий пачук служит короткий лоток 8, в который ска-

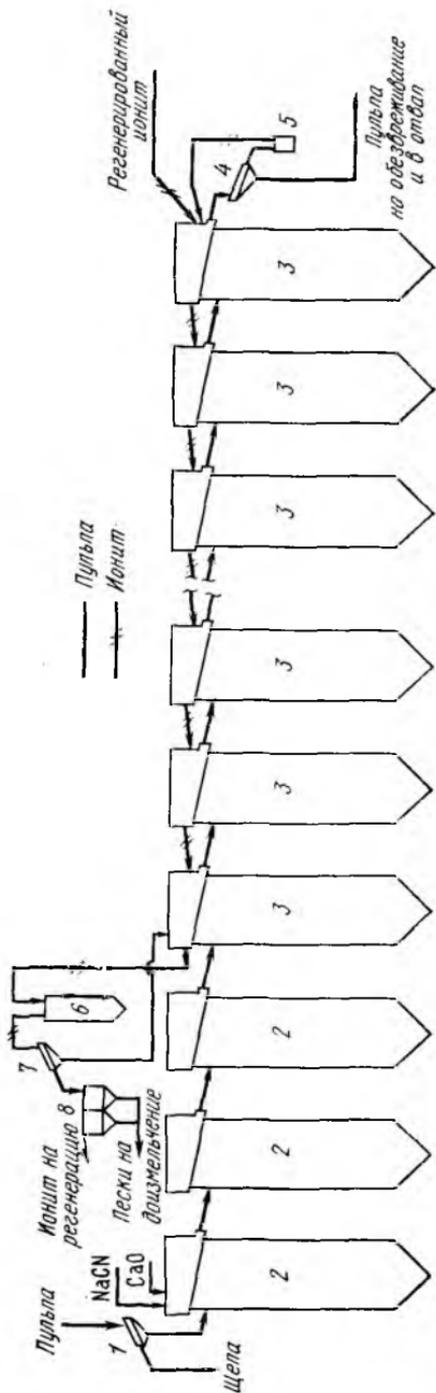


Рис. 94. Цепь аппаратов процесса сорбционного выщелачивания

тывается смола с крайних сеток каждого ряда. С остальных сеток смола падает обратно в пачук. В днище пачука предусмотрены диспергатор 9 для взмучивания слежавшегося осадка и штуцер 10 для аварийного выпуска пульпы.

Предварительное цианирование проводят в обычных пачуках.

Для сорбционного выщелачивания можно использовать также пульсационные колонны (см. гл. IX, § 4), оборудованные дренажными устройствами для разделения смолы и пульпы. Внутри каждой колонны смола и пульпа движутся прямооток, между колоннами — противоток. Благодаря интенсивному перемешиванию и упорядоченному гидродинамическому режиму, близкому к режиму идеального вытеснения, степень приближения к равновесию между смолой и пульпой в пульсационной колонне значительно выше, чем в пачуке. Поэтому замена пачуков пульсационными колоннами может обеспечить резкое сокращение числа и объема аппаратов в сорбционном каскаде.

Схема цепи аппаратов процесса сорбционного выщелачивания изображена на рис. 94. Исходная пульпа проходит через грохот 1 для отделения древесной щепы¹ и поступает в пачуки предварительного цианирования 2. Частично выщелоченная пульпа идет в пачуки сорбционного выщелачивания 3, где происходит дорастворение золота и сорбция его ионитом. Обеззолоченная пульпа из последнего аппарата поступает на контрольный грохот 4 для улавливания единичных зерен ионита, выносимых с пульпой при возможном повреждении дренажных сеток, и после обезвреживания направляется в отвал. Уловленный сорбент аэролифтом 5 возвращается в процесс.

Регенерированный ионит вместе со свежей смолой, добавляемой в небольшом количестве для восполнения механических потерь, загружается в последний аппарат и с помощью аэролифтов перекачивается из одного пачука в другой навстречу движению пульпы. Насыщенный ионит разгружается из первого сорбционного пачука. Из накопительной колонны 6 смола поступает на грохот 7, где отмывается от илов, и затем на отсадочную машину 8, где отделяются крупные и тяжелые рудные частицы (пески). Далее насыщенный ионит идет на регенерацию.

При переработке золотосодержащих руд с рядовым содержанием металла (3—5 г/т) емкость насыщенного ионита по золоту обычно лежит в пределах от 5 до 20 мг/г. Следовательно, сорбционный процесс обеспечивает очень высокую степень концентрирования золота: содержание его в смоле примерно в 2000—4000 раз выше, чем в исходной руде. Поэтому количество ионита, поступающего на дальнейшую переработку (регенерацию), весьма невелико.

Сорбционным выщелачиванием перерабатывают пульпы с содержанием твердого до 50—60%. Во избежание забивания аппаратов песками содержание в твердом класса +0,15 мм не должно превышать 3—5%². Процесс ведут при концентрации цианида 0,01—0,02%, т. е. значительно более низкой, чем при обычном цианировании. Это обусловлено тем, что с повышением концентрации ионов CN^-

¹ Древесина попадает в руду в процессе проведения горных работ. Образующаяся при измельчении руды щепка забивает сетки дренажных устройств и нарушает работу пачуков.

² Если по условиям вскрытия золота такое измельчение является излишним, может оказаться целесообразной отдельная переработка иловой и песковой фракций; в этом случае из грубоизмельченной руды классификацией выделяют иловый продукт (—0,15 мм), который перерабатывают по сорбционной технологии; песковую фракцию (+0,15 мм) подвергают обычному цианированию.

усиливается их сорбция смолой и, следовательно, снижается емкость ионита по золоту. Кроме того, с возрастанием концентрации цианида усиливается переход примесей в раствор, что также ведет к снижению емкости смолы. Концентрацию СаО в растворе поддерживают в пределах 0,005—0,01 % (рН 10—11).

В качестве сорбента на отечественных предприятиях применяют макропористый бифункциональный анионит АМ—2Б (см. табл. 14). Этот ионит отличается повышенной емкостью и селективностью по отношению к золотоцианистому комплексу, относительно легко регенерируется, обладает высокой механической прочностью. Последнее обуславливает низкий расход ионита (безвозвратные потери), составляющий 10—20 г на 1 т выщелачиваемой руды.

Следует отметить, что в общем случае расход ионита зависит не только от его механической прочности, но и от величины единовременной загрузки. Последняя же, как указывалось выше, определяется емкостными и кинетическими характеристиками смолы. Поэтому применение ионитов с повышенной емкостью и улучшенными кинетическими свойствами способствует уменьшению потерь сорбента.

§ 6. Регенерация ионита

Насыщенный ионит, помимо золота, содержит значительное количество примесей — железа, меди, цинка, никеля, ионов CN^- и т. д. Для извлечения золота и удаления примесей ионит подвергают регенерации. В результате регенерации восстанавливаются его сорбционные свойства, что делает возможным его многократное использование. Введение в процесс свежего ионита сводится при этом к минимуму, необходимому лишь для восполнения механических потерь смолы.

Регенерация ионита — сложная и ответственная часть сорбционной технологии. Она заключается в десорбции (элюировании) золота и примесей различными растворителями. Десорбцию проводят в динамических условиях, пропуская десорбирующий раствор (элюент) через слой смолы, находящийся в вертикальной колонне. Динамический способ позволяет достичь высокой степени десорбции при минимальном расходе элюента.

Рассмотрим динамику элюирования. Примем для простоты, что находящийся в колонне насыщенный анионит

содержит всего два вида анионов — исходный противоион A (т. е. тот противоион, который находится в поступающей на сорбцию смоле) и анион B , подлежащий элюированию (рис. 95, *a*). Так как в процессе сорбции анион B сорбируется на смоле, вытесняя в раствор анион A , очевидно, что его сродство к смоле выше, чем у аниона A . Для элюирования аниона B используем раствор, содержащий какой-либо третий анион C , имеющий сродство к смоле большее, чем у аниона B . Таким образом, по своей сорбируемости на смоле рассматриваемые анионы располагаются в ряд $C > B > A$.

При поступлении в колонну первых порций элюирующего раствора ионы C начнут вытеснять из смолы ионы A и B , а сами при этом будут переходить в фазу смолы. В результате в нижней части колонны появится слой ионита, содержащий только анионы C . Продвигаясь вверх, образовавшаяся смесь ионов A и B разделится: ионы B , обладая большим сродством к смоле, будут сорбироваться ионитом, вытесняя в раствор дополнительное количество ионов A . Это приведет к тому, что выше слоя ионов C образуется слой ионов B . Однако новыми порциями элюирующего раствора ионы B этого слоя будут вновь десорбированы и перенесены в вышележащий слой ионита, где снова перейдут в фазу смолы.

В результате таких многократно повторяющихся актов обмена ионами между смолой и раствором столб ионита по высоте колонны разделится на три зоны: внизу зона ионов C , выше ее зона ионов B и вверху еще не участвующая в процессе зона ионов A и B (рис. 95, *б*). Границы зоны могут быть в значительной степени размыты: в верхней части зоны ионов B будут присутствовать также ионы A , а в нижней — ионы C .

До тех пор, пока в верхней части колонны сохраняется зона $A+B$, в элюате будут присутствовать только ионы A ; ионы C будут задерживаться смолой у нижней границы зоны B , ионы B — у верхней границы. Как только верхняя граница зоны B достигнет верхнего края колонны, в элюате появятся ионы B . Вследствие размытости границы концентрации их не сразу примет максимальное значение, а будет нарастать постепенно. При дальнейшем движении

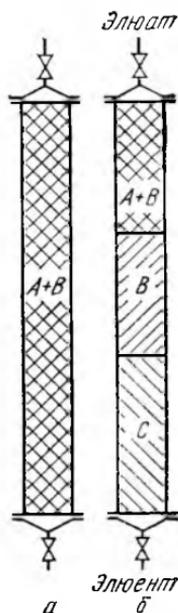


Рис. 95. Элюирование ионита в колонне:

a — исходный ионит;
б — ионит в процессе элюирования

зоны B кверху концентрация ионов B достигнет максимального значения, а затем, когда кверху колонны приблизится нижняя граница, начнет снижаться, стремясь в пределе к нулю. В элюате при этом появятся ионы C , концентрация которых будет нарастать, пока не станет равной их концентрации в элюенте.

Дифференциальная кривая элюирования, характеризующая изменение концентрации десорбируемого иона в элюате, показана на рис. 96. Здесь по оси абсцисс отложен объем пропущенного раствора V_p , отнесенный к объему находящейся в колонне смолы V_c . Оче-

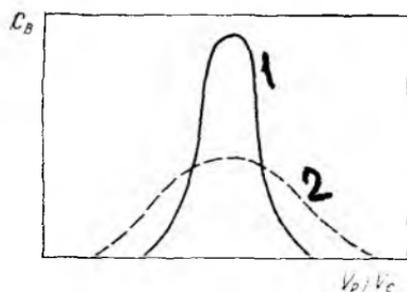


Рис. 96. Дифференциальные кривые элюирования: сплошная 1 и пунктирная 2

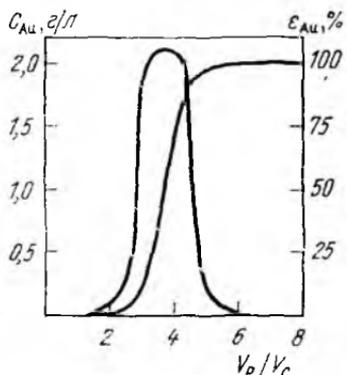


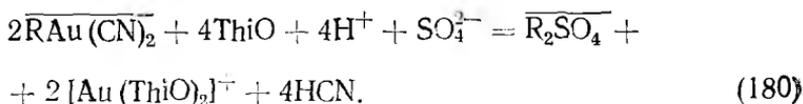
Рис. 97. Дифференциальная (с максимумом) и интегральная (с площадкой) кривые элюирования золота тиомочевинным раствором

видно, что площадь, ограниченная дифференциальной кривой и осью абсцисс, численно равна массе десорбированного компонента, т. е. объемной емкости ионита по этому компоненту. По виду дифференциальной кривой можно судить об эффективности десорбции. Узкий и высокий пик (рис. 96, кривая 1) свидетельствует об эффективности процесса, в этом случае десорбируемый компонент может быть практически полностью сконцентрирован в небольшом объеме относительно крепкого элюата. Наоборот, растянутая кривая говорит о низкой эффективности процесса (рис. 96, кривая 2).

Если в ионите присутствуют не два вида ионов, отличающихся сродством к сорбенту, а больше, то при элюировании в слое ионита образуются и перемещаются по ходу движения раствора дополнительные зоны, соответствующие этим ионам, а на кривой элюирования появляются более или менее четко разграниченные пики, соответствующие вымыванию каждого вида ионов.

Из теории ионообменной хроматографии известно, что для эффективного проведения элюирования необходим правильный выбор элюирующего раствора (высокое сродство вытесняющего иона к иониту), достаточно высокая его концентрация, ограниченная скорость подачи раствора, повышенные температуры. Эти факторы являются важнейшими и в технологии регенерации ионита.

Наиболее эффективным десорбентом золота являются серно- или солянокислые растворы тиомочевины $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$. Десорбирующее действие тиомочевины (ThiO) обусловлено тем, что она образует с золотом прочный комплекс катионного типа $[\text{Au}(\text{ThiO})_2]^+$, не удерживаемый анионно-обменной смолой:



Кислый характер десорбирующего раствора способствует удалению цианида в виде летучей синильной кислоты, что смещает равновесие реакции (180) вправо. Оптимальному составу десорбирующего раствора соответствуют концентрации тиомочевины 80—90 и кислоты 20—30 г/л. В качестве последней обычно применяют наиболее дешевую H_2SO_4 . Помимо золота, в тиомочевинный раствор переходят также серебро и медь.

Будучи неэлектролитом, тиомочевина не может сорбироваться смолой по ионообменному механизму. Однако молекулы тиомочевины весьма интенсивно поглощаются анионитом в результате физической адсорбции. Поэтому, при пропускании тиомочевинного раствора через слой насыщенной золотом смолы первые 1—1,5 объема вытекающего элюата практически не содержат тиомочевины, а, следовательно, и золота. И только после насыщения ионита тиомочевинной, когда концентрация последней в элюате достигнет 10—15 г/л, начинается десорбция золота. Дифференциальная кривая элюирования золота показана на рис. 97. Здесь же приведена интегральная кривая, характеризующая извлечение золота в раствор.

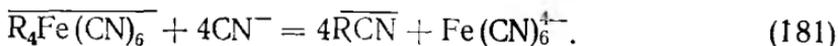
Учитывая эти особенности элюирования золота, операцию обработки смолы тиомочевинным раствором ведут в две стадии. На первой, называемой сорбцией тиомочевины, через слой смолы пропускают 1—1,5 объема оборотного (обеззолоченного) раствора тиомочевины; в вытекающем элюате золото и тиомочевина отсутствуют, поэтому его

нейтрализуют и направляют в отвал. На второй стадии, называемой десорбцией золота, через насыщенный тиомочевинной смолу пропускают остальной тиомочевинный раствор (4—5 объемов), максимально полно десорбируя золото. Получаемый золотосодержащий раствор, так называемый товарный регенерат, направляют на осаждение золота.

Проведение процесса в две стадии позволяет, во-первых, повысить концентрацию золота в товарном регенерате и тем самым упростить его дальнейшую переработку и, во-вторых, предотвращает накопление примесей (за счет их вывода с элюатом первой стадии) в тиомочевинном растворе при его использовании в обороте.

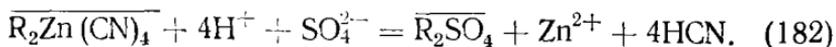
Элюирование смолы кислыми растворами тиомочевины не обеспечивает нужную степень регенерации ионита и восстановление его первоначальных свойств. Растворы тиомочевины достаточно полно вымывают из смолы только золото, серебро и медь, тогда как остальные примеси десорбируются лишь в небольшой степени. Поэтому регенерация смол, как правило, предусматривает проведение дополнительных операций с целью удаления всех примесей.

Десорбцию железа проводят крепким (30—50 г/л) раствором цианистого натрия. Железо переходит в раствор по реакции ионообменного вытеснения:



Одновременно с железом десорбируется медь и частично кобальт и цинк. В раствор также переходят небольшие количества золота и серебра. Для их извлечения, а также для использования цианистого натрия, избыток которого содержится в элюате, последний направляют на сорбционное цианирование.

Для десорбции никеля и цинка применяют раствор серной кислоты концентрацией 20—30 г/л. В кислой среде комплексные анионы цинка и никеля разрушаются с образованием соответствующих катионов, не удерживаемых анионитом:



Одновременно десорбируются также анионы CN^- :



Обрабатывать анионит кислотой целесообразно после удаления основной массы железа цианистым раствором. В противном случае катионы цинка и никеля в присутствии сорбированного на ионите аниона $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ образуют в фазе смолы нерастворимые соединения типа $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, в результате чего десорбция цинка и никеля ухудшается. Возможно также образование нерастворимых комплексных соединений типа берлинской лазури $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ и берлинской зелени $\text{Fe}_4^{\text{III}}\text{Fe}_3^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_6$ (окрашивающих смолу в синий или зеленый цвет), что затрудняет последующую десорбцию железа и может привести к «отравлению» анионита, т. е. к необратимой потере им сорбционных свойств.

При кислотной обработке десорбируется 80—90 % Zn. Остатки цинка удаляют обработкой раствором едкого натра концентрацией 20—40 г/л. Одновременно десорбируются алюминий, кремнекислота, мышьяк, анионы, содержащие серу. В результате щелочной обработки восстанавливается пористая структура смолы, что имеет существенное значение при оборотном использовании ионита.

На рис. 98 показана технологическая схема регенерации анионита АМ—2Б. Поступающий на регенерацию насыщенный анионит содержит значительное количество тонких рудных частиц (иллов) и мелкой щепы. Поэтому главной операцией схемы является отмывка сорбента от механических примесей, осуществляемая в восходящем потоке воды. Отмытый ионит подвергается регенерации, включающей следующие основные операции (табл. 16).

Последовательность операций такова, что основная масса примесей удаляется из смолы перед десорбцией золота. Поэтому концентрация примесей в товарном регенерате невелика, и после осаждения из него золота отработанный тиомочевинный раствор может быть использован как оборотный, что сокращает расход дорогостоящего реагента. Каналом для вывода небольшого количества примесей, которое все же переходит в тиомочевинный раствор, служит направляемый на сброс элюат сорбции тиомочевины. Завершающей операцией регенерации является щелочная обработка сорбента, в результате которой удаляются остатки примесей и восстанавливается пористость сорбента. Ионит при этом переходит в исходную ОН-форму.

С повышением температуры элюирующих растворов полнота и скорость десорбции золота и примесей возрастают. Поэтому большинство операций регенерации прово-

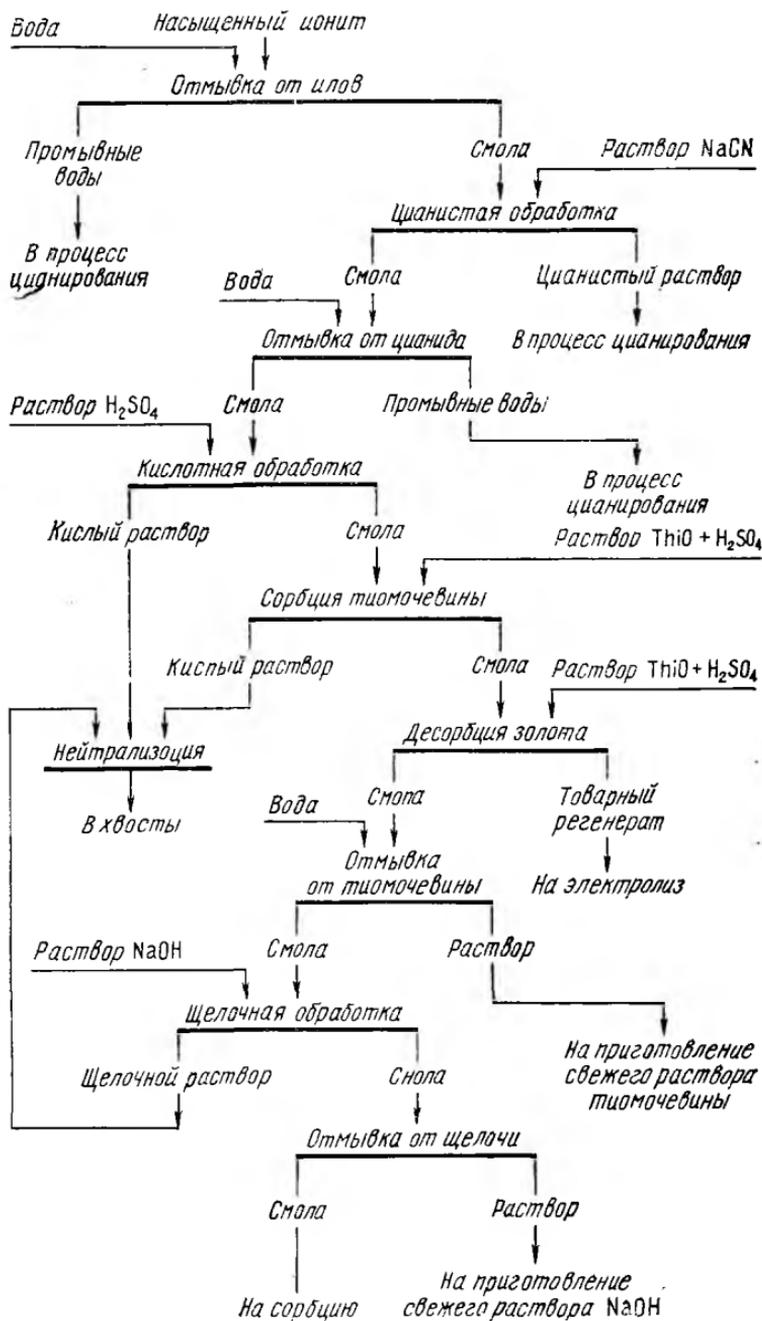


Рис. 98. Технологическая схема регенерации ионита АМ—2Б

Таблица 16. Технологические параметры регенерации анионита АМ—2Б

Операция	Назначение	Состав раствора	V_p/V_c
Цианистая обработка	Десорбция Fe, Cu	30—50 г/л NaCN	4—5
Промывка водой	Отмывка от цианида	Вода	3÷5
Кислотная обработка	Десорбция Ni, Zn, CN ⁻	20—30 г/л H ₂ SO ₄	4—6
Сорбция тиомочевины	Подготовка ионита к десорбции золота	80—90 г/л ThIO + +20—30 г/л H ₂ SO ₄	1—1,5
Десорбция золота	Получение целевого продукта — товарного регенерата	80—90 г/л ThIO + +20—30 г/л H ₂ SO ₄	4÷5
Промывка водой	Отмывка от тиомочевины	Вода	3÷5
Щелочная обработка	Десорбция Zn, Al, SiO ₂ , As, S; восстановление пористой структуры ионита; перевод ионита в OH-форму	20—40 г/л NaOH	4÷5
Промывка водой	Отмывка от щелочи	Вода	3÷5

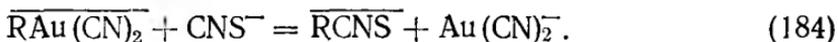
дят при 40—60 °С. Применение более высоких температур невозможно из-за ограниченной термической стойкости сорбента.

Регенерированный ионит возвращают в процесс сорбционного выщелачивания. Товарный регенерат идет на осаждение золота. Кислые и щелочные элюаты, получаемые в операциях кислотной обработки, сорбции тиомочевины и щелочной обработки, нейтрализуют смешиванием, после чего направляют в отвал. Промывные растворы используют как оборотные для утилизации содержащихся в них ценных реагентов (тиомочевины, цианида, щелочи). Выделяющиеся при регенерации пары синильной кислоты улавливаются раствором щелочи в специальных поглотителях, получающийся раствор цианистого натрия используют для цианирования.

Общая продолжительность регенерации, включая операции водной промывки, достигает 200—250 ч; из них 75—90 ч занимает десорбция золота, являющаяся наиболее длительной операцией всего регенерационного цикла.

Описанная технология отличается универсальностью и обеспечивает высокую степень регенерации ионита. Содержание золота в регенерированной смоле снижается до 0,1—0,3 мг/г, суммарное содержание металлов-примесей до 2—5 мг/г. При благоприятном составе исходного сырья технология регенерации может быть несколько упрощена. Так, при небольших концентрациях железа и меди в жидкой фазе пульпы, поступающей на сорбционное цианирование, операцию цианистой обработки смолы можно осуществлять лишь периодически, по мере накопления в ионите железа и меди в количествах, существенно снижающих емкость смолы по золоту.

Кроме кислого раствора тиомочевины, десорбентом золота является также щелочной раствор роданистого аммония (150—380 г/л NH_4CNS и 5—20 г/л NaOH). Процесс идет по реакции ионообменного вытеснения:



Основное достоинство роданистых растворов по сравнению с растворами тиомочевины заключается в более полной очистке смолы от примесей. Кроме того, вследствие щелочного характера роданистых растворов исключается выделение токсичных паров синильной кислоты и устраняется необходимость применения кислотостойкой аппаратуры. Недостатком этого реагента является его большой расход, обусловленный непроизводительными затратами на зарядку смолы ионами CNS^- . Поэтому роданид аммония не применяют в качестве десорбента золота.

§ 7. Аппаратурное оформление процесса регенерации

Регенерацию смолы ведут в вертикальных колоннах (рис. 99) с отношением высоты к диаметру, равным примерно 8—12. Цилиндрический корпус 1 колонны расширяется в верхней своей части 2, где расположено дренажное устройство 3. Последнее представляет собой вертикальную кольцевую рамку с натянутой на ней сеткой (размер отверстий 0,4 мм). Сетка задерживает ионит, но не препятствует прохождению раствора. Для кислых растворов применяют сетки из полипропилена, для щелочных — из коррозионностойкой стали. Верхняя часть колонны 2 выполнена в виде двух полуколец, одно из которых неподвижно прикреплено к корпусу колонны, а другое может поворачиваться на шарнирах, открывая доступ внутрь аппарата для замены дренажных сеток. В нижней части колонны преду-

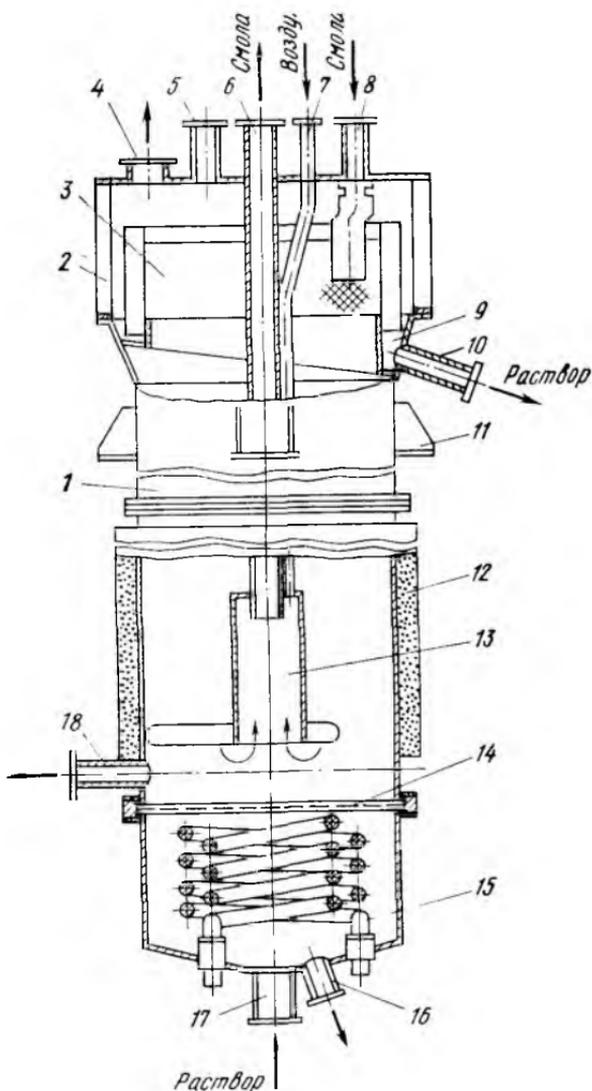


Рис. 99. Регенерационная колонна:

1 — корпус; 2 — верхняя часть колонны; 3 — дренажное устройство; 4 — вентиляционный патрубок; 5 — патрубок для уровнемера; 6 — разгрузка смолы; 7 — подача воздуха в аэролифт; 8 — загрузка смолы; 9 — кольцевой желоб; 10 — выход раствора; 11 — опоры; 12 — теплоизоляция; 13 — аэролифт для разгрузки смолы; 14 — ложное днище; 15 — змеевик; 16 — патрубок для контроля за состоянием сетки; 17 — вход раствора; 18 — аварийный выпуск смолы

смотрено ложное днище 14, представляющее собой металлическую решетку, покрытую сеткой с отверстиями 0,4 мм. Для контроля за состоянием сетки служит патрубок 16: появление в нем смолы свидетельствует о повреждении сетки и необходимости ее замены. Смолу загружают в колонну через патрубок 8, разгружают с помощью аэролифта 13 через патрубок 6. Для нагрева раствора, поступающего в колонну, служит змеевик 15, по которому пропускают горячую воду. Во избежание выделения в атмосферу цеха паров синильной кислоты колонну через патрубок 4 подсоединяют к вытяжной вентиляционной системе. Колонны для работы с кислыми растворами изготавливают из титана, для работы с нейтральными и щелочными растворами — из углеродистой стали. Промывные колонны по конструкции аналогичны регенерационным, но не имеют теплоизоляции и змеевиков для нагрева растворов.

В наполненную смолой колонну снизу через патрубок 17 подают элюирующий раствор. Последний фильтруется через слой смолы и, пройдя сквозь сетку дренажного устройства, попадает в кольцевой желоб 9, из которого через патрубок 10 выводится из аппарата.

Процесс регенерации ведут в серии последовательно соединенных колонн (рис. 100). Насыщенный ионит поступает в первую колонну, из последней выходит регенерированная смола. Для каждой операции предназначен один или несколько аппаратов. Перекачку смолы по колоннам ведут отдельными порциями периодическим (по специальному графику) включением аэролифтов. Передвижение смолы начинают с последней колонны, откачивая заданное количество регенерированного ионита на сорбцию, затем последовательным включением аэролифтов остальных колонн заполняют их до нормального уровня. Таким образом в каждой колонне ионит постепенно перемещается сверху вниз. Элюенты из напорных емкостей самотеком поступают в последнюю колонну соответствующей операции, элюаты выводятся из первой. Этим достигается противоточное движение смолы и растворов. Линейная скорость раствора в аппарате зависит от технологического регламента операции — необходимой продолжительности и расхода элюента V_p/V_c . Однако во всех случаях она не должна превышать 3—4 м/ч, иначе ионит перейдет во взвешенное состояние, и процесс десорбции нарушится.

Для транспортирования растворов применяют промежуточные аэролифты (рис. 101). Раствор из колонны поступает в стакан 1. Сюда же подается сжатый воздух, ко-

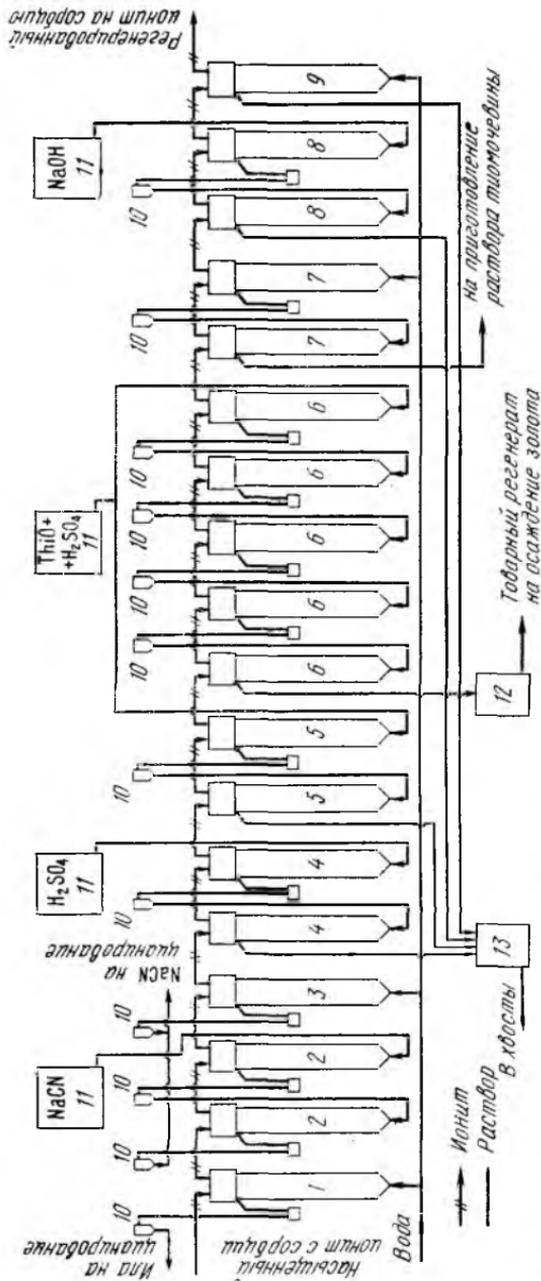


Рис. 100. Цепь аппаратов регенерации ионита:

1 — колонна для отмывки от илов; 2 — колонна для цианистой обработки; 3 — колонна для отмывки от цианида; 4 — колонна для кислотной обработки; 5 — колонна для сорбции тиомочевны; 6 — колонна для десорбции золота; 7 — колонна для отмывки от тиомочевны; 8 — колонна для щелочной обработки; 9 — колонна для отмывки от щелочи; 10 — промежуточный аэролит; 11 — напорная емкость; 12 — сборник товарного регенерата; 13 — чан для нейтрализации кислотных и щелочных растворов

торый в виде пузырей выходит по трубе 3. Вследствие газонаполнения плотность раствора здесь меньше, чем в трубе 2. Это приводит к подъему раствора в трубе 3 и опусканию его в трубе 2. Разделение воздуха и раствора происходит в сепараторе 4. Воздух выходит через вентиляционный патрубок 6, а раствор самотеком через патрубок 7 поступает в другую колонну или направляется в оборот. Промежуточные аэролифты удобнее и надежнее в работе, чем центробежные насосы.

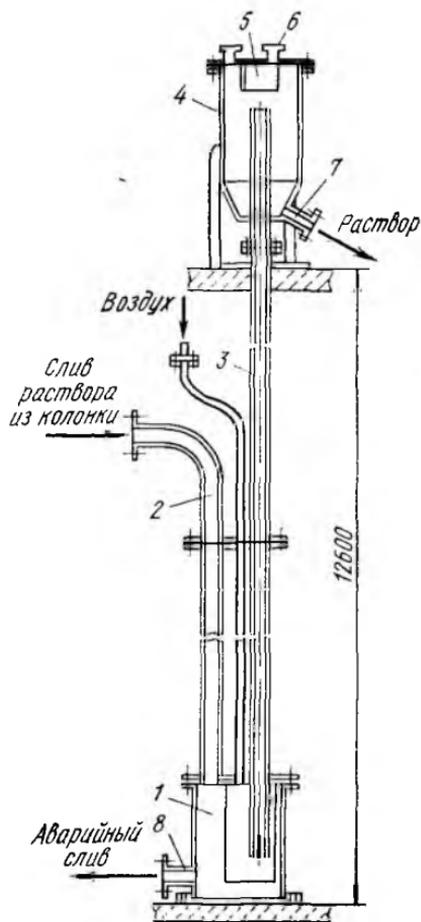


Рис. 101. Промежуточный аэролифт:

1 — сливной стакан; 2 — трубопровод подачи раствора; 3 — аэролифтная труба; 4 — сепаратор; 5 — отражатель капель; 6 — вентиляционный патрубок; 7 — патрубок для выхода раствора; 8 — патрубок аварийного слива

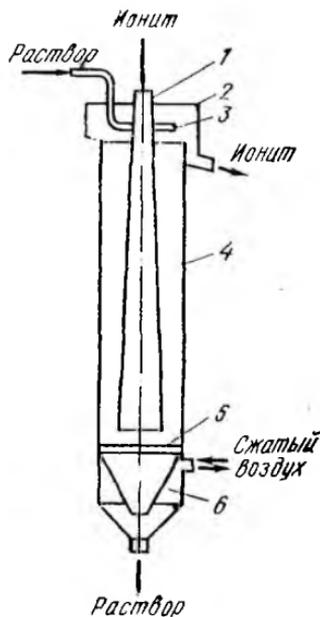


Рис. 102. Колонна непрерывного действия

Такое аппаратное оформление процесса регенерации отличается простотой и надежностью в эксплуатации и поэтому распространено на отечественных ЗИФ, но оно не лишено определенных недостатков. Основной из них — невозможность строгого выдерживания динамического режима элюирования. При движении раствора в колонне снизу

вверх в большей или меньшей степени происходит раздвижение слоя ионита и обусловленное этим довольно сильное продольное перемешивание смолы и раствора. Дополнительное перемешивание происходит при транспортировании смолы аэролифтами. В результате возрастает расход элюирующих растворов, уменьшается полнота и скорость десорбции, снижается концентрация золота в товарном регенерате. Недостатком является и полунепрерывный режим процесса.

Более эффективно процесс регенерации может быть осуществлен в колоннах непрерывного действия (рис. 102). Регенерируемый ионит непрерывно загружается в центральную конусообразную трубу 1, опускается по ней до ложного днища 5, а затем движется кверху по кольцевому пространству между корпусом 4 колонны и трубой 1 и разгружается в верхний приемный бункер 2, откуда направляется в следующий аппарат. Элюирующий раствор, подаваемый сверху через распределительное устройство 3, фильтруется сквозь слой поднимающегося ионита, проходит через ложное днище и выходит из колонны снизу. Перемещение смолы снизу вверх достигается с помощью низкочастотных пульсаций, создаваемых специальным пульсационным устройством (на рисунке не показано). Через систему клапанов сжатый воздух в виде отдельных редких импульсов (4—60 имп/ч) подается в гидрозатвор 6. Вытесняемая из него жидкость придает слою ионита, находящемуся в пространстве между трубой 1 и корпусом аппарата 4, кратковременное поступательное движение вверх, благодаря чему происходит разгрузка верхней части слоя смолы в приемный бункер 2. Внутри загрузочной трубы 1 ионит не поднимается, так как вследствие своей конусности эта труба является как бы обратным клапаном. По окончании импульса сжатый воздух из гидрозатвора выпускается в атмосферу, и слой ионита опускается в прежнее положение.

В колоннах этого типа элюирующий раствор движется сверху вниз навстречу поднимающемуся иониту. Благодаря этому происходит сжатие слоя сорбента, что исключает возможность продольного перемешивания смолы и раствора. Показатели регенерации ионита в этих аппаратах лучше, чем в аппаратах, описанных выше. Существенным преимуществом является также непрерывный режим работы.

Регенерацию смолы можно проводить также в пульсационных колоннах, аналогичных по конструкции описанным выше. Регенерируемый ионит загружается в верхнюю часть колонны и опускается навстречу поднимающемуся

раствору, подаваемому в аппарат снизу. Благодаря пульсациям происходит интенсивное перемешивание фаз в межтарельчатых пространствах, что резко интенсифицирует десорбцию золота и примесей. Как показали лабораторные и полупромышленные испытания, регенерация ионита в пульсационных колоннах протекает в несколько раз быстрее, чем в аппаратах со сплошным слоем ионита.

§ 8. Осаждение золота из тиомочевинных растворов

В результате десорбции со смолы золота и серебра получают товарный регенерат, в котором концентрация золота составляет 0,5—2 г/л. В качестве примесей в товарном регенерате присутствуют медь, железо и некоторые другие металлы.

Известно несколько способов осаждения золота и серебра из тиомочевинных растворов: цементация, осаждение щелочью, электролиз с нерастворимыми анодами.

Первый способ основан на вытеснении благородных металлов менее благородными (цинком, свинцом, алюминием) в соответствии с рядом окислительных потенциалов металлов в тиомочевинных растворах:



Стандартные потенциалы металлов в тиомочевинном растворе приведены ниже:

Полуреакция восстановления:	φ°, В
$[\text{Au}(\text{ThiO})_2]^+ + e \rightleftharpoons \text{Au} + 2\text{ThiO} \dots \dots \dots$	+0,38
$[\text{Ag}(\text{ThiO})_3]^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag} + 3\text{ThiO} \dots \dots \dots$	+0,023
$[\text{Cu}(\text{ThiO})_4]^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu} + 4\text{ThiO} \dots \dots \dots$	-0,12
$[\text{Pb}(\text{ThiO})_3]^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb} + 3\text{ThiO} \dots \dots \dots$	-0,65
$[\text{Zn}(\text{ThiO})_2]^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn} + 2\text{ThiO} \dots \dots \dots$	-0,78

Вследствие значительной разницы между потенциалами золота и металла — цементатора равновесие реакций (185) и (186) сильно сдвинуто вправо. Так, для реакции (185):

$$\lg K = \frac{[+0,38 - (-0,78)] \cdot 2 \cdot 96500}{2,3 \cdot 8,314 \cdot 298} = 39,3; \quad K \approx 2 \cdot 10^{39};$$

$$\Delta G_{298}^0 = -[+0,38 - (-0,78)] \cdot 2 \cdot 96500 \cdot 10^{-3} = -224 \text{ кДж.}$$

Цементация обеспечивает достаточно полное и быстрое осаждение золота и серебра, однако, получающиеся цементные осадки содержат небольшое количество благородных металлов (10—20 %) и требуют применения специальных методов доводки перед направлением на аффинаж.

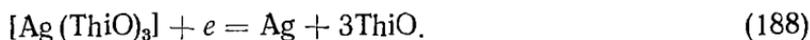
К числу серьезных недостатков метода следует также отнести значительный расход металла-осадителя и накопление этого металла в тиомочевинном растворе. Последнее ведет к снижению скорости десорбции золота и серебра при обратном использовании тиомочевинного раствора и делает необходимым периодическую замену этого раствора свежим. В результате расход тиомочевины возрастает.

При осаждении щелочью золото и серебро выпадают в осадок в виде малорастворимых гидроксидов. Одновременно осаждаются также медь, железо и некоторые другие примеси, присутствующие в товарном регенерате. Пульпу фильтруют, раствор возвращают на регенерацию, а осадок прокачивают, получая продукт, содержащий 35—50 % суммы золота и серебра. Этот продукт подвергают специальной переработке для повышения содержания благородных металлов, после чего направляют на аффинаж. Рассматриваемый метод достаточно прост и обеспечивает необходимую полноту осаждения благородных металлов. Его основными недостатками являются низкое содержание благородных металлов в получаемом осадке, повышенный расход тиомочевины (вследствие ее частичного разложения в щелочной среде) и кислоты, снижение десорбирующей способности обратных тиомочевинных растворов в результате накопления в них сульфата натрия.

Наиболее совершенным методом осаждения золота из товарного регенерата является электролиз с нерастворимыми анодами. При пропускании через регенерат постоянного тока на катоде восстанавливается золото:

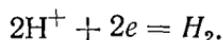


Вместе с золотом восстанавливается серебро:



Металлы-примеси, имея потенциалы более отрицательные, чем потенциалы золота и водорода, на катоде восстанавливаются в небольшой степени.

Особенность катодного восстановления золота состоит в том, что вследствие невысокого содержания золота в растворе процесс протекает в режиме предельного тока при совместном разряде ионов водорода:

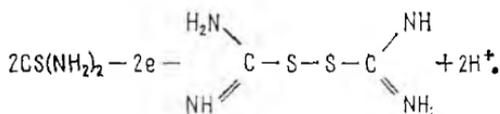


Последняя реакция является на катоде доминирующей, катодный выход по току в расчете на золото обычно не превышает 10—15 %.

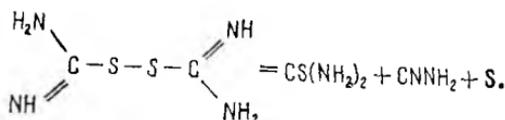
Основной анодный процесс — окисление молекул воды с выделением газообразного кислорода:



Если не принять специальных мер, на аноде возможно также окисление тиомочевины с образованием формамидиндисульфида:



Это соединение разлагается, давая тиомочевину, цианамид $\text{C}(\text{NH}_2)_2$ и элементарную серу:



Окисление тиомочевины на аноде — явление нежелательное, так как ведет к излишнему расходу этого реагента, загрязняет катодный осадок образующейся элементарной серой и способствует обратному химическому растворению осажденного золота. Последнее обусловлено тем, что в присутствии формамидиндисульфида, обладающего окислительными свойствами, тиомочевина способна растворять благородные металлы.

Во избежание анодного разрушения тиомочевины катодное и анодное пространства электролизера разделяют ионитовой мембраной¹. В катодное пространство подают золотосодержащий тиомочевинный раствор (католит), в анодном находится разбавленный (~20 г/л) раствор H_2SO_4 (анолит). Таким образом удается предотвратить попадание тиомочевины в анодное пространство.

Для разделения анодного и катодного пространств обычно применяют катионитовые мембраны. Рассмотрим, как изменяется состав анолита и католита в процессе электролиза (рис. 103, а). Пусть через электролизер прошло количество электричества, равное 1 Фарадею. Тогда на аноде в результате протекания реакции (189) образуется 1 моль

¹ Как известно, ионитовые мембраны представляют собой пленки из ионообменных смол. Важнейшими свойствами ионитовых мембран являются электропроводность и селективность — катионитовые мембраны проницаемы для катионов, анионитовые — для анионов.

ионов H^+ . Но так как перенос тока через раствор осуществляется только катионами H^+ (катионитовая мембрана непроницаема для анионов), то при прохождении 1 Фарадея такое же количество ионов H^+ будет перенесено из анодного пространства в катодное. Количество анионов SO_4^{2-} в анолите останется неизменным. Таким образом, каких-либо изменений в составе анолита не произойдет.

Примем катодный выход по току равным 10%. Тогда при прохождении 1 Фарадея на катоде восстановится 0,1 моля $[Au(ThiO)_2]^+$ (при этом освободится 0,2 моля тиомо-

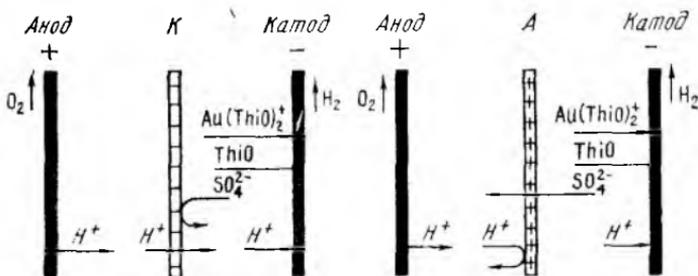


Рис. 103. Электролиз золота с применением катионитовой (слева) и анионитовой (справа) мембран

чевины) и 0,9 моля ионов H^+ . Количество ионов H^+ в катодном пространстве возрастает на 0,1 моля. Количество анионов не изменится. Таким образом, катодит обедняется золотом и обогащается тиомочевинной и серной кислотой, причем при осаждении каждого моля золота в катодите накапливается 2 моля тиомочевины и 0,5 моля H_2SO_4 .

Рассуждая аналогичным образом, можно показать, что в случае применения анионитовых мембран (рис. 103, б), на каждый моль осажденного золота в анолите будет накапливаться 5 молей H_2SO_4 , а в катодите — регенерироваться 2 моля тиомочевины и уходить из него 4,5 моля H_2SO_4 . «Переход» кислоты из катодного пространства в анодное — явление нежелательное, главным образом потому, что повышение кислотности анолита ухудшает стойкость нерастворимых анодов. Поэтому электролизеры обычно оборудуют катионитовыми мембранами.

Теоретически в катодном пространстве электролизера, работающего с применением катионитовых мембран, должна регенерироваться вся тиомочевина и половина серной кислоты, расходуемые при десорбции золога с ионита [см. реакцию (180)]. Состав анолита должен оставаться неизменным.

В реальных условиях электролиза таких результатов достичь не удается. Это связано с тем, что селективность существующих мембран не идеальна: катионитовые мембраны в некоторой степени проницаемы также и для анионов. Поэтому в процессе электролиза в переносе тока через раствор участвуют не только катионы H^+ , но отчасти и анионы SO_4^{2-} . Нетрудно видеть, что в этом случае небольшое количество регенерированной серной кислоты (тем меньше, чем выше селективность мембраны) окажется в анодном пространстве, т. е. кислотность анолита в процессе электролиза будет постепенно возрастать. Именно это и наблюдается на практике. При наличии в мембранах микротрещин и других дефектов возможно частичное проникновение католита в анодное пространство. Это также ведет к повышению кислотности анолита и является причиной того, что в анолите обычно присутствуют небольшие (менее 0,5 г/л) количества тиомочевины.

Как уже указывалось, катодный процесс восстановления золота идет в режиме предельного тока, т. е. скорость осаждения золота контролируется диффузией катионов $[Au(ThiO)_2]^+$ к поверхности катода. Поэтому интенсификация процесса может быть достигнута приемами, ускоряющими диффузию — перемешиванием и нагревом электролита.

Перемешиванию электролита способствует выделение на катоде газообразного водорода. С повышением силы тока, протекающего через электролизер, количество выделяющегося водорода возрастает и, следовательно, растет интенсивность перемешивания. Однако одновременно вследствие экранирования катода пузырьками выделяющегося газа уменьшается эффективная поверхность осаждения золота. Поэтому для каждого электролизера существует оптимальная токовая нагрузка, при которой производительность аппарата максимальна. Дополнительное перемешивание достигается созданием циркуляции электролита через катодное пространство.

Скорость электролиза возрастает с повышением температуры электролита. Однако вследствие невысокой термической стойкости ионитовых мембран температура электролита не должна превышать 40—50 °С.

Наиболее действенный метод интенсификации электролиза золота — увеличение катодной поверхности в расчете на единицу объема электролизера. Высокорастворимая поверхность достигается применением катодов в виде блоков, состоящих из множества тонких пластин, или, что более эф-

фективно, изготовлением катодов из специальных волокнистых углеродных материалов. Последние представляют собой рыхлую массу, состоящую из тончайших (толщиной 5—10 мкм) нитей и имеют поэтому большую удельную поверхность (0,2—0,3 м²/г). Волокнистые углеродные материалы стойки в агрессивных средах и достаточно электропроводны. Их получают термической обработкой вискозной основы в виде различного рода войлоков, тканей и т. п.

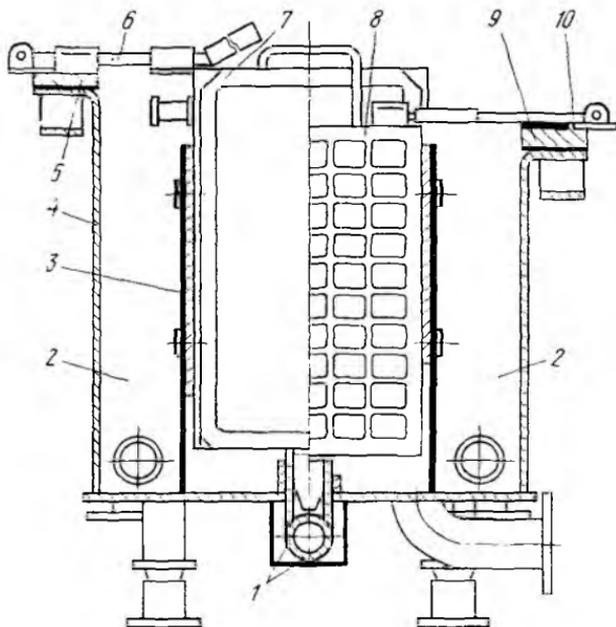


Рис. 104. Электролизер ЭУ-1 с катодами из волокнистого углеродного материала

На рис. 104 показан разрез электролизера с катодами из волокнистого углеродного материала. Аппарат состоит из титанового корпуса 4, в котором поочередно установлено десять катодных 8 и одиннадцать анодных 7 камер. Фиксация положения камер достигается направляющими 3. Поддача католита в катодные камеры и анолита в анодные осуществляется через соответствующие коллекторы 1, расположенные в днище электролизера. Отвод католита и анолита производится также раздельно через сливные карманы 2. Для токоподвода служат две титановые шины — анодная 5 и катодная 9, уложенные на отбортованные стенки электролизера и снабженные ножевыми контактами 6 и 10 для подключения соответственно анодов и катодов.

Катодная камера (рис. 105) представляет собой рамку 1 из винипласта или полиметилметакрилата с двумя перфорированными токоподводящими стенками 3 из титана, на которые с наружных сторон укладывается волокнистый углеродный материал 4. Последний прижимается

к стенкам винипластовой сеткой 5, закрепляемой решетчатыми вини-
пластовыми крышками 2. Верхняя часть рамки 6 выполнена из титана
и служит для закрепления на ней с помощью винтов 7 перфорирован-
ных токоподводов 3. Золотосодержащий раствор через штуцер 8 по-
ступает внутрь катодной камеры и фильтруется через углеродный мате-
риал. В объеме последнего под действием постоянного тока осаждается
золото. Обеззолоченный раствор переливается в сливной карман и
выводится из электролизера.

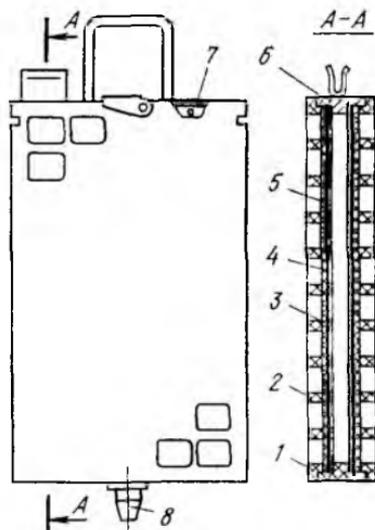


Рис. 105. Катодная камера

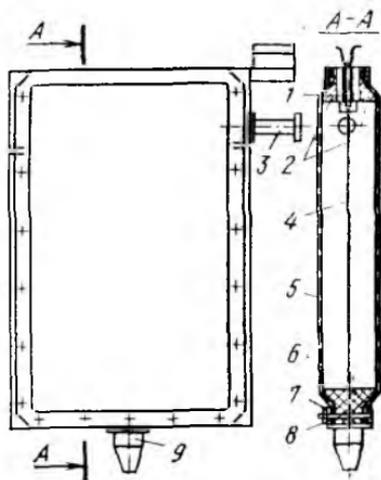


Рис. 106. Анодная камера

Анодная камера (рис. 106) выполнена в виде рамки 6 из полиметилметакрилата. Через верхнюю перекладину рам-
ки 2 проходит токоподвод 1, на который навешивается слу-
жащая анодом платиновая сетка 4. Для изготовления ано-
дов могут использоваться и другие менее дефицитные ма-
териалы (графит, свинец), однако стойкость их значительно
меньше. С двух сторон к рамке крепятся катионитовые мем-
браны 5, которые по периметру прижимаются титановыми
накладками 7 и стягиваются винтами 8. Этим достигается
герметичность камеры. Анолит поступает в камеру снизу
через штуцер 9 и выходит сверху через штуцер 3 в сливной
карман электролизера.

Техническая характеристика электролизера приведена
ниже.

Производительность по товарному регенерату, м³/сут
Сила постоянного тока, А
Напряжение, В

22—25
1000—1300
4—6

Количество камер, шт:	
катодных	10
анодных	11
Геометрические размеры катода, мм	254×374×2
Масса углеродного материала в одной катодной камере, кг	1,5—2,0
Эффективная поверхность одного катода, м ²	30—40
Скорость циркуляции, м ³ /ч:	
католита	8—10
анолита	0,15—0,2
Габаритные размеры, мм	935×1220×805
Масса, кг	308

Благодаря очень большой катодной поверхности производительность электролизера в 60—100 раз превосходит производительность равновеликого электролизера с плоскими катодами.

Во избежание забивания катодов взвешенными частицами поступающий на электролиз товарный регенерат подвергают контрольной фильтрации на фильтрпрессах. Электролиз ведут в циркуляционном режиме. Отфильтрованный товарный регенерат из напорной емкости самотеком поступает в электролизер и распределяется по катодным камерам. Выходящий из электролизера частично обеззолоченный католит вновь закачивается в напорную емкость. Раствор циркулирует между емкостью и электролизером до тех пор, пока не будет достигнута заданная степень осаждения золота (обычно 96—98 %). Обеззолоченный раствор возвращается в цикл регенерации смолы. Как показывает практика эксплуатации электролизных установок, при многократном обороте тиомочевинных растворов концентрация примесей в них стабилизируется на уровне, не ухудшающем десорбцию золота.

Для циркуляции анолита служит специальная напорная емкость, откуда анолит самотеком поступает в анодные камеры электролизера. При повышении кислотности анолита свыше 50 г/л его заменяют свежим. Отработанный анолит идет в оборот на кислотную обработку смолы.

Электролиз золота ведут также в режиме электроэлюирования. В этом случае тиомочевинный раствор циркулирует между колонной с насыщенной золотом смолой и электролизером. В колонне происходит десорбция золота, в электролизере — его осаждение. Благодаря непрерывному выводу золота его концентрация в тиомочевинном растворе поддерживается на невысоком уровне. В результате этого резко ускоряется десорбция золота — наиболее медленная операция при регенерации смолы.

В коническую колонну закачивают порцию смолы, подвергнутой кислотной обработке и сорбции тиомочевины, и снизу начинают подавать тиомочевинный раствор. Скорость подачи раствора такова, что смола в колонне находится во взвешенном состоянии. Во избежание выноса смолы в колонне предусмотрена дренажная сетка. Вытекающий из верхней части колонны раствор проходит фильтр-пресс, электролизер, теплообменник и вновь поступает в нижнюю часть колонны. Отношение объема циркулирующего раствора к объему ионита составляет $(1,5 \div 2) : 1$, что значительно ниже, чем при обычной десорбции золота.

Режим электроэлюирования позволяет весьма быстро (за 7—8 ч) перевести золото из ионита в катодный металл. Тем самым уменьшается объем незавершенного производства и сокращается количество потребного оборудования. Одновременно снижается остаточное содержание золота в регенерированном ионите.

Катодный осадок из электролизера разгружают периодически по мере накопления. Для этого процесс останавливают и выпускают из электролизера обеззолоченный раствор. Катодный осадок промывают подачей воды в катодную камеру и подсушивают продувкой сжатым воздухом. Катодные блоки извлекают из электролизера, освобождают их от катодного осадка и заполняют свежей порцией углеродного материала. Важная особенность катодов из углеродного материала состоит в том, что они позволяют осаждать до 30—50 кг металла на 1 кг углеродного материала. Поэтому содержание углерода в разгружаемом осадке составляет всего 2—3 %. Для удаления углерода осадок прокачивают при 500—600 °С. Полученный черновой металл, содержащий в сумме 95—96 % золота и серебра, отправляют на аффинаж.

Осаждение благородных металлов электролизом уменьшает расход реагентов, особенно тиомочевины, обеспечивает получение конечной продукции с высоким содержанием золота и серебра, устраняет загрязнение оборотных тиомочевинных растворов примесями, в результате чего улучшаются показатели регенерации смолы, повышает культуру производства. Благодаря своим достоинствам электролитический метод получил широкое распространение на отечественных золотоизвлекательных предприятиях, применяющих сорбционную технологию.

Следует подчеркнуть, что по сравнению с обычным широко распространенным процессом цианирования сорбци-

онная технология имеет следующие большие преимущества:

1) устранение операций сгущения и фильтрации выщелоченных пульп и связанная с этим большая экономия капитальных и эксплуатационных затрат;

2) повышенное извлечение благородных металлов вследствие уменьшения потерь как нерастворенных, так и растворенных, но не отмытых металлов;

3) значительное повышение скорости растворения благородных металлов и соответствующее уменьшение объема аппаратуры;

4) возможность получения при регенерации непосредственно чернового металла.

Благодаря этим преимуществам сорбционная технология позволяет рентабельно перерабатывать руды с более низким содержанием золота, чем это возможно при использовании обычного цианистого процесса. Это расширяет сырьевую базу золотоизвлекательной промышленности.

§ 9. Сорбция активными углями

Природа сорбции электролитов на углях

Способность активных углей адсорбировать благородные металлы из цианистых растворов известна уже давно.

Активные угли — пористые углеродные адсорбенты. Их получают из различного органического сырья: древесины, бурых и каменных углей, антрацита, костей животных и т. д. Лучший сорта угля, отличающиеся высокой механической прочностью, производят из скорлупы кокосовых орехов и косточек плодов. При производстве активных углей из этих материалов вначале удаляют летучие вещества (влагу и частично смолы), применяя нагрев без доступа воздуха. Получающийся уголь-сырец имеет крупно-пористую структуру и поэтому обладает невысокими адсорбционными свойствами. Для получения микропористой структуры его активируют обработкой диоксидом углерода или водяным паром при 800—900 °С. Часть угля (около 50 %) при этом выгорает ($C + CO_2 = 2CO$; $C + H_2O = CO + H_2$), а оставшийся уголь приобретает ажурную микропористую структуру. Другой вид активации заключается в обработке угля некоторыми солями или кислотами (карбонатами, хлоридами, сульфатами, азотной кислотой и т. д.) при высокой температуре. Активация происходит вследствие выгорания части угля под действием выделяющихся газ-окислителей.

Получаемые таким образом активные угли имеют чрезвычайно высокоразвитую удельную поверхность (400—1000 м²/г), что обусловлено наличием у них микропор радиусом от 0,5 до 2 нм.

Согласно современным представлениям, развитым школами советских ученых Н. А. Шилова и А. Н. Фрумкина, адсорбция электролитов на активных углях является обменной и обусловлена характером взаимодействия угля с кислородом воздуха. Если уголь после активирования приводится в контакт с кислородом воздуха при комнатной температуре,

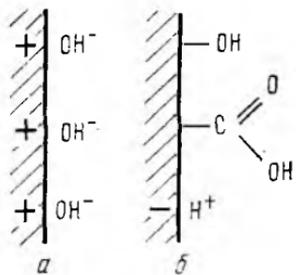


Рис. 107. Характер поверхностных соединений на «положительном» (а) и «отрицательном» (б) активном угле

то на нем образуются поверхностные соединения (оксиды), имеющие основной характер. Природа этих соединений точно не установлена, однако известно, что кислород в них связан относительно непрочно и при соприкосновении угля с водой или водным раствором переходит в раствор в виде ионов гидроксила, заряжая поверхность угля положительно (рис. 107, а). Такой «положительный» уголь функционирует как необратимый кислородный электрод и

обменивает ионы OH^- внешней обкладки своего двойного слоя на анионы растворенного электролита, т. е. является своеобразным электрохимическим анионообменником.

Если уголь вступает в контакт с кислородом при повышенных температурах (400—500 °С), то образующиеся соединения отличаются повышенной прочностью. Значительная часть хемосорбированного в этих условиях кислорода (около 20 %) входит в состав соединений, имеющих кислотный характер, — карбоксильных, фенольных и др. (рис. 107, б). В отличие от обычных «положительных» активных углей, такой «отрицательный» уголь называют окисленным. В растворах электролитов окисленный уголь проявляет свойства полифункционального катионообменника. Часть катионообменной емкости окисленных углей обусловлена, по-видимому, ионами H^+ , удерживаемыми вблизи отрицательно заряженной поверхности угля чисто электростатическими силами.

Следует отметить, что реальные «положительные» активные угли имеют на своей поверхности не только группы основного характера, но и некоторое количество кислотных групп. Поэтому наряду с анионообменными свойствами

ми такие угли отчасти проявляют и катионообменные свойства. Аналогично этому «отрицательные» окисленные угли, имея на своей поверхности не только кислотные, но и некоторое количество основных групп, проявляют в растворах электролитов как катионообменные, так, отчасти, и анионообменные свойства. Для сорбции золота и серебра из цианистых растворов применяют «положительные» активные угли, у которых преобладают анионообменные свойства.

Активные угли можно использовать для сорбции благородных металлов как из осветленных цианистых растворов, так и непосредственно из пульпы.

Сорбцию из осветленных растворов с помощью древесного угля применяли на некоторых золотоизвлекательных предприятиях в самом начале развития цианистого процесса, когда метод осаждения цинком еще не был окончательно разработан. Вскоре, однако, в силу своих недостатков (высокий расход, низкое качество получаемых осадков) древесный уголь как осадитель благородных металлов был полностью вытеснен цинком. В годы первой и второй мировых войн в связи с нехваткой цинка сорбция древесным углем снова получила некоторое распространение на золотоизвлекательных фабриках. Сорбцию проводили на рамных вакуум-фильтрах, фильтруя цианистые золотосодержащие растворы через слой измельченного угля, предварительно наращенный на поверхности фильтровальных рам. Угольный осадок, содержащий золото и серебро, сжигали и полученную золу плавляли с флюсами на черновой металл.

В настоящее время активные угли применяют для сорбции золота и серебра из цианистых растворов кучного выщелачивания. По сравнению с растворами, получаемыми при цианировании перемешиванием, растворы кучного выщелачивания имеют низкую концентрацию благородных металлов (обычно менее 0,5 мг/л) при относительно высоком содержании примесей. Применение цинка и ионообменных смол для осаждения благородных металлов из таких растворов не эффективно. Особенностью же активных углей как осадителей золота и серебра является их малая чувствительность к присутствию примесей. Поэтому используя их, можно достаточно полно осадить благородные металлы, даже из столь бедных и грязных растворов, какими являются растворы кучного выщелачивания.

Сорбцию проводят в динамических условиях, пропуская золотосодержащий раствор последовательно через 3—4 вер-

тикальные колонны, заполненные гранулированным активным углем с крупностью зерен около 1 мм. Уголь периодически перегружают из колонны в колонну навстречу движению раствора. Из первой (по ходу движения раствора) колонны выгружают насыщенный благородными металлами уголь, в последнюю колонну загружают регенерированный сорбент. Насыщенный уголь, содержащий 2—5 кг/т золота, идет на регенерацию.

В отечественной практике активные угли применяют для сорбции золота и серебра из цианосодержащих растворов обогатительных фабрик, перерабатывающих полиметаллические свинцово-цинковые руды. При флотационном обогащении этих руд для депрессии сфалерита, пирита и халькопирита используют цианистый натрий, что приводит к переходу в жидкую фазу пульпы до 20 % содержащегося в руде золота и заметных количеств серебра. Получаемые растворы (сливы сгустителей) содержат, мг/л: 0,2—1 Au, до 5 Ag, 400—500 Cu, 40—50 Zn и другие примеси. Сорбцию благородных металлов осуществляют в динамических условиях фильтрацией раствора через зернистый активный уголь, помещенный в специальные фильтры, работающие под давлением. Насыщенный уголь содержит 1—2 кг/т Au и 1—4 кг/т Ag. Применяют и более простые, но менее совершенные методы сорбции, например, сорбцию перемешиванием угля и раствора в статических условиях. Разумеется, полнота осаждения и емкость угля по благородным металлам в этом случае снижаются. Насыщенный сорбент, как правило, не регенерируют, а подшихтовывают к медному или свинцовому флотоконцентратам, направляемым на пиromеталлургическую переработку.

Сорбция из пульпы. Подобно ионообменным смолам, активные угли применяют для сорбции благородных металлов непосредственно из пульпы. Эта технология, аналогичная рассмотренной выше технологии с применением ионитов, в последние годы все шире распространяется на золотоизвлекательных предприятиях США, Австралии, ЮАР и других стран.

Аппаратурная схема процесса сорбции из пульпы с применением активного угля показана на рис. 108. Для повышения емкости сорбента поступающую на сорбцию пульпу подвергают предварительному цианированию. Последующий процесс сорбционного выщелачивания ведут в цепочке из 5—10 аппаратов с пневматическим или механическим перемешиванием при противоточном движении угля и пульпы. В качестве сорбента используют, как правило, наиболее

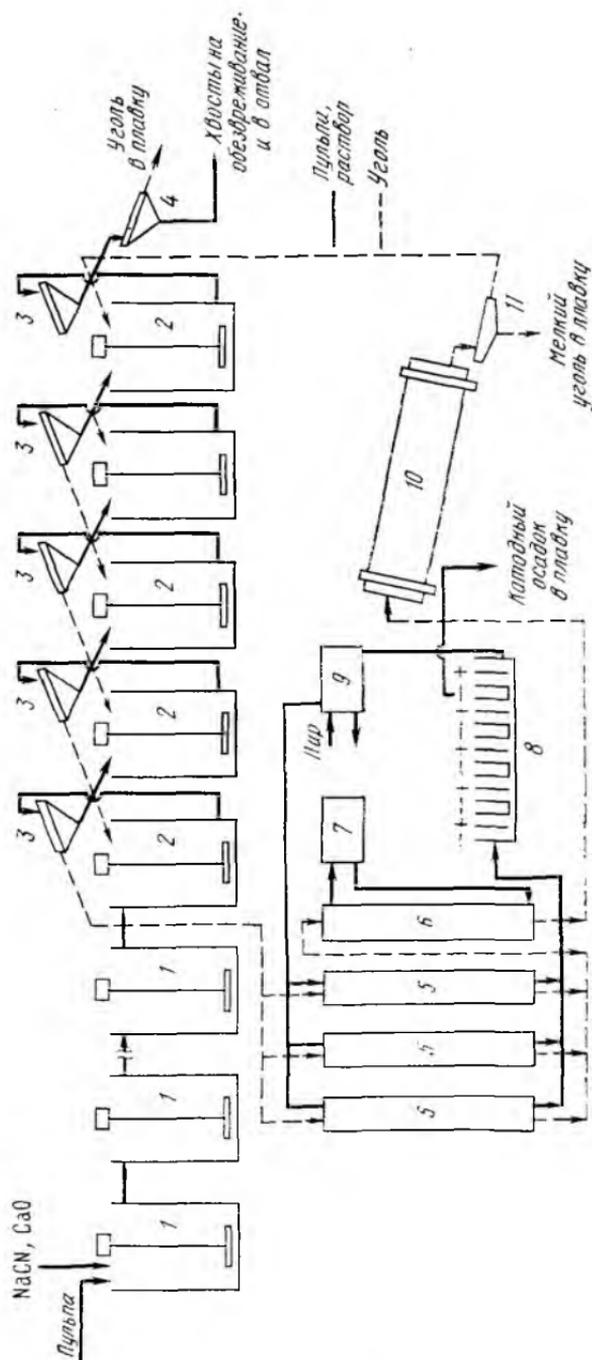


Рис. 108. Аппаратурная схема сорбции из пылицы с применением активного угля: 1 — аппараты для предварительного цианирования; 2 — аппараты для сорбционного выщелачивания; 3 — грохоты для разделения угля и пылицы; 4 — контрольный грохот; 5 — колонны для электролиза благородных металлов; 6 — колонны для кислотной обработки угля; 7 — чан для кислоты; 8 — электролизная ванна; 9 — теплообменник; 10 — барабанная печь; 11 — грохот

механически прочные сорта гранулированного угля, изготовляемые из скорлупы кокосовых орехов. Размер зерен угля от 1,2 до 3,4 мм. Для выделения сорбента из пульпы применяют грохоты различной конструкции, располагаемые снаружи или внутри сорбционных аппаратов. Если грохоты расположены вне аппаратов, то пульпу подают на них с помощью аэролифтов или центробежных насосов. Так как прочность даже лучших сортов угля сравнительно невысока, при выборе конструкции перемешивающих и дренажных устройств исходят прежде всего из условия минимального разрушения зерен сорбента.

Сорбцию ведут из пульп, содержащих 40—45 % твердого, при концентрации цианида в жидкой фазе 0,01—0,02 %, рН 10—10,5 и единовременной загрузке сорбента 10—30 г/л. Емкость углей по золоту составляет обычно 2—8 кг/т.

Сорбция из пульп с применением крупнозернистых углей имеет те же достоинства, что и аналогичная технология с применением ионитов. Вместе с тем, активные угли значительно дешевле ионообменных смол и отличаются от них меньшей чувствительностью к присутствию в растворе примесей. Последнее позволяет использовать угли даже в тех случаях, когда жидкая фаза пульпы имеет повышенную концентрацию примесей и применение ионообменных смол нецелесообразно.

Серьезным недостатком активных углей является их невысокая механическая прочность и обусловленные этим повышенные потери сорбента (до 100—200 г на 1 т перерабатываемой руды) в виде мелких фракций.

Регенерация угля. Насыщенный уголь можно перерабатывать сжиганием его с последующей плавкой золы на черновой металл или элюированием благородных металлов с помощью различных растворителей. Последний метод позволяет регенерировать сорбент и поэтому более рационален. Десорбентами золота могут служить горячие цианистые растворы, жидкий (безводный) аммиак, водные растворы сернистого натрия или щелочей и некоторые другие вещества.

На практике элюирование благородных металлов осуществляют обычно горячими цианистыми растворами, содержащими 0,1—0,2 % NaCN и 1—2 % NaOH. Процесс ведут в динамических условиях в цепочке из трех—четырех вертикальных колонн (см. рис. 108). Элюирующий раствор подают в первую по ходу движения раствора колонну, крепкий золотосодержащий элюат отводят из последней.

В каждой колонне раствор движется снизу вверх. Сорбент с помощью аэролифтов периодически перекачивают отдельными порциями из колонны в колонну навстречу движению раствора. Из первой колонны разгружают обеззолоченный уголь, в последнюю загружают насыщенный сорбент. Процесс ведут при 85—95 °С.

Недостатком этого способа является низкая скорость элюирования, вследствие чего процесс десорбции занимает 2—3 сут. Значительное увеличение скорости процесса может быть достигнуто повышением температуры до 120—130 °С. В этом случае процесс завершается за 8 ч, но для его проведения нужна аппаратура, рассчитанная на работу при повышенном давлении (400—500 кПа).

Скорость элюирования может быть также повышена добавкой к цианистому раствору 10—20 % (объемн.) этилового спирта. Этот прием позволяет сократить продолжительность элюирования до 10—15 ч, но требует соблюдения специальных мер безопасности вследствие образования токсичных и легко воспламеняемых паров этилового спирта.

При элюировании благородных металлов десорбируется также и основная масса примесей (медь, железо и др.). Однако часть их и, прежде всего кальций и органические вещества, остаются на угле, снижая его сорбционную активность. Кальций находится в фазе угля в виде карбоната, забивающего поры угля. Для удаления этого соединения уголь обрабатывают разбавленным раствором азотной или соляной кислот. Сорбированные на угле органические вещества (гумусовые и т. п.) разрушают термической обработкой (прокалкой) угля при 600—800 °С в течение 0,5—1 ч без доступа воздуха в барабанных вращающихся печах.

После охлаждения и отсева мелких фракций регенерированный уголь возвращают на сорбцию.

Благородные металлы из элюата осаждают электролизом с нерастворимыми анодами. Процесс ведут в ваннах цилиндрической формы. Катод и анод расположены концентрически и разделены перфорированным пластмассовым цилиндром. Катод, имеющий форму катушки, стержень которой обмотан тонкими нитями («ватой») из коррозионно-стойкой стали, находится в центральной части ванны. Большая катодная поверхность повышает производительность электролизера. Анод в виде сетки из коррозионно-стойкой стали расположен с внешней стороны перфорированного цилиндра. Процесс ведут в серии из двух—трех последовательно соединенных электролизеров. В первый электроли-

зер поступает золотосодержащий элюат, из последнего вытекает обеззолоченный раствор, возвращаемый на операцию десорбции. Помимо круглых электролизеров, применяют также более компактные прямоугольные. Они могут иметь до 12 катодов, также выполненных в виде «ваты» из стальной проволоки.

Периодически выгружаемый из ванны катодный осадок идет на плавку. В качестве флюсов используют буру и кварц. Для окисления металлического железа (катодной основой) добавляют калиевую или натриевую селитру. Получаемый черновой металл разливают в слитки и отправляют на аффинаж.

Глава XIII

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ЗОЛОТОИЗВЛЕКАТЕЛЬНЫХ ФАБРИК

В процессе обработки золотосодержащих руд образуются стоки — обеззолоченные растворы, распульпованный кек вакуум-фильтров, хвосты процесса сорбции и т. д. Жидкая фаза стоков содержит такие вредные химические компоненты как цианид- и роданид-ионы, комплексные цианистые анионы железа, цинка, меди, никеля, соединения мышьяка, свинца, ртути и т. д. В сточных водах предприятий, применяющих флотационное обогащение и цианирование, присутствуют, кроме того, органические флотореагенты — ксантогенаты, сосновое масло и т. п.

Перед сбросом в хвостохранилище стоки подлежат обезвреживанию, в противном случае, за счет просачивания через ложе и дамбу хвостохранилища, возможно загрязнение грунтовых и поверхностных вод, а за счет испарения — воздушной среды.

Обезвреживание стоков рекомендуется вести до предельно допустимых концентраций (ПДК) вредных веществ в воде водоемов, установленных действующими в СССР «Правилами охраны поверхностных вод от загрязнений сточными водами», утвержденными в 1974 г.

Содержание вредных веществ в стоках золотоизвлекательных предприятий зависит от применяемой технологической схемы, вещественного состава перерабатываемой руды и других факторов. Однако во всех случаях оно во много раз превышает ПДК. Так, концентрация цианидов и роданидов (в пересчете на ионы CN^- и CNS^-) может до-

стигать 200—500, цинка 100—200, мышьяка 20—40, меди 40—50 мг/л. Поэтому, перед сбросом в хвостохранилище стоки обезвреживают.

Ниже приведены предельно допустимые концентрации некоторых вредных веществ в воде водоемов, мг/л.

	Водоемы	
	Хозяйствен- но-питьевые	рыбо-хозяй- ственные
Цианиды	0,1	0,05
Роданиды	0,1	—
Железо	0,5	0,05
Цинк	1,0	0,01
Медь	1,0	0,01
Никель	0,1	0,01
Кобальт	1,0	0,01
Свинец	0,1	0,1
Мышьяк	0,05	0,01
Ртуть	0,005	0,001
Хлор активный	Отсутствует	
Тиомочевина	0,03	—
Ксантогенат бутиловый	0,001	0,03
Сосновое масло	—	0,1

Только в исключительных случаях по согласованию с санитарной инспекцией в хвостохранилище разрешается сбрасывать стоки, обезвреженные менее полно.

Существуют различные методы обезвреживания сточных вод золотоизвлекательных фабрик.

На некоторых зарубежных предприятиях стоки обезвреживают, переводя цианид в виде синильной кислоты в газовую фазу. Для этого растворы подкисляют серной кислотой или сернистым газом до рН 2,8—3,5 и продувают через них воздух. Пары синильной кислоты улавливают, пропуская поток газа через вертикальные колонны (абсорберы), орошаемые раствором щелочи. Полученный цианистый раствор возвращают в процесс. Достоинством метода является регенерация значительной части цианида. К недостаткам его следует отнести неполноту очистки растворов, обусловленную тем, что при подкислении не разрушаются роданид-ионы и лишь частично разрушаются комплексные цианистые анионы тяжелых металлов. Поэтому рассматриваемый метод требует дополнительной очистки стоков.

На некоторых ЗИФ для обезвреживания сточных вод применяют сульфат закиси железа. Этот способ основан на связывании ионов CN^- в нетоксичный комплексный анион

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ или нерастворимый в воде простой цианид $\text{Fe}(\text{CN})_2$. Большим недостатком этого метода является невозможность полностью разрушить токсичные цианистые комплексы меди. Кроме того, образующийся ферроцианид $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ окисляется кислородом воздуха до феррицианида $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$:

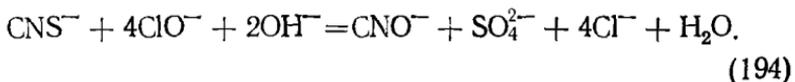
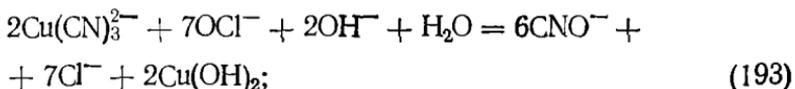
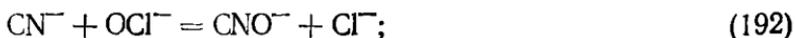


который постепенно разлагается с образованием ядовитой синильной кислоты и ионов CN^- :

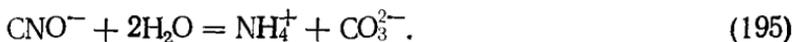


В силу недостатков этого метода в настоящее время его применяют ограниченно.

Значительно эффективнее метод обезвреживания сточных вод окислением цианистых соединений с помощью гипохлорита натрия NaOCl , гипохлорита кальция $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ или хлорной извести CaOCl_2 . Простые и комплексные цианиды, а также роданид-ионы окисляются при этом до неокисных цианат-ионов CNO^- :



Образующийся цианат подвергают гидролизу:



Одновременно окисляются также некоторые органические флотореагенты.

Этот метод широко применяют в практике золотоизвлекательных предприятий. В качестве обезвреживающего реагента обычно используют наиболее дешевую хлорную известь, являющуюся, как известно, смешанной солью хлорноватистой и соляной кислот ($\text{Ca} \begin{smallmatrix} \text{OCl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$). Обезвреживанию можно подвергать как растворы, так и непосредственно пульпы. В последнем случае расход хлорной извести значительно возрастает, так как часть ионов OCl^- бесполезно тратится на окисление присутствующих в руде сульфидов.

Для окисления цианистых соединений пользуются и хлором. Действие его аналогично действию гипохлорита и

хлорной извести. К обезвреживаемому раствору в этом случае необходимо добавлять известь, так как в кислой среде возможно образование ядовитого (газообразного) хлорциана $CNCl$:



На практике удобнее применять хлор не для прямой обработки обезвреживаемых стоков, а получать вначале

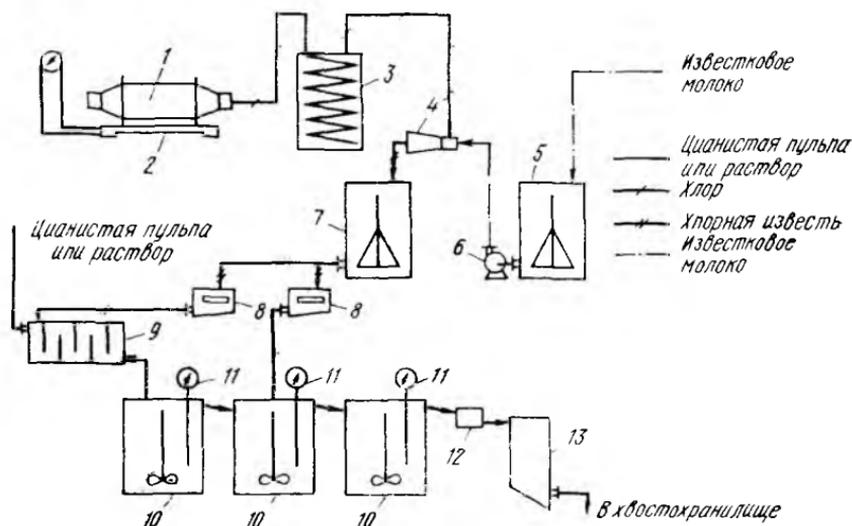


Рис. 109. Аппаратурная схема процесса обезвреживания цианистых стоков с использованием хлора

хлорную известь, которую и использовать для обезвреживания. Для получения хлорной извести обрабатывают газообразным хлором известковое молоко:



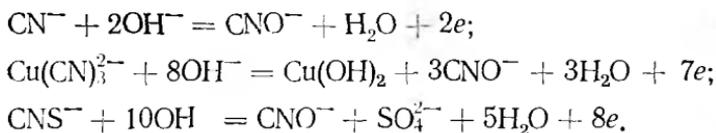
Аппаратурная схема процесса обезвреживания цианистых стоков с использованием хлора показана на рис. 109. Жидкий хлор из контейнера 1, помещенного на весы 2, поступает в испаритель 3. Последний представляет собой змеевик, находящийся в емкости, через которую пропускается горячая вода. Из испарителя перешедший в газообразное состояние хлор поступает в эжектор 4, куда из чана 5 с помощью центробежного насоса 6 подается также известковое молоко. В рабочей камере эжектора происходит смешение известкового молока с газообразным хлором и образование хлорной извести. Раствор хлорной извести

накапливается в емкости 7, откуда дозаторами 8 подается на обезвреживание.

Обезвреживаемая цианистая пульпа поступает в ящичный смеситель 9 и далее в цепочку из двух—трех последовательно соединенных чанов 10. Основное количество хлорной извести подают в смеситель, остальной реагент дозируют во второй чан из расчета достижения требуемой полноты очистки. Остаточную концентрацию цианида измеряют с помощью цианомеров 11.

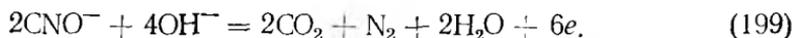
Хорошим обезвреживающим реагентом-окислителем является озон, получаемый действием электрического разряда на газообразный кислород или воздух. Озонирование сточных вод обеспечивает глубокое окисление простых и комплексных цианидов, роданидов, ряда органических флотореагентов. Достоинством озона по сравнению с гипохлоритами является то, что он не загрязняет стоки продуктами своего восстановления. В настоящее время применение озона сдерживается несовершенством конструкций существующих озонаторов и высоким расходом электроэнергии.

При высоком содержании цианистых соединений сточные воды можно обезвреживать методом анодного окисления, заключающимся в пропускании постоянного тока через очищаемый раствор. На аноде цианистые соединения окисляются до цианат-ионов:



(198)

Ионы CNO^- частично гидролизуют, а частично окисляются на аноде с образованием углекислоты и азота:



Если в растворе присутствуют ионы Cl^- , то на аноде выделяется газообразный хлор. Последний также окисляет цианистые соединения, интенсифицируя тем самым процесс очистки.

Помимо цианидов в сточных водах ЗИФ часто содержится мышьяк. Если в технологическую схему входит амальгамация, то в стоках может присутствовать также ртуть. Для очистки от мышьяка добавляют железный купорос. Если этой операции предшествовала очистка от

цианидов с помощью хлорной извести, то в стоках содержится избыточное количество этого реагента, вследствие чего железо окисляется до трехвалентного и выпадает в осадок в виде гидроксида $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Хлопья гидроксида железа очень хорошо сорбируют мышьяк, поэтому после отстаивания осадка концентрация мышьяка в растворе обычно снижается до величины, допускающей сброс сточной воды в хвостохранилище. Очистку от ртути проводят с помощью сернистого натрия. С целью коагуляции образовавшегося сульфида ртути и связывания избытка сульфид-иона используют железный купорос.

Для обезвреживания стоков ЗИФ широкое применение могут найти ионообменные смолы. Ионообменный способ позволяет не только практически полностью обезвредить сточные воды, но одновременно извлечь из них цианид и цветные металлы. Однако в настоящее время этот способ еще довольно сложен и дорог.

Очистка сточных вод золотоизвлекательных предприятий является необходимым, но не достаточным условием охраны природных водоемов от загрязнения. Радикальное решение проблемы заключается в сочетании очистки стоков с организацией полного водооборота, при котором сточные воды не сбрасываются в природные водоемы, а возвращаются на предприятие для повторного использования. Одновременно резко снижается расход свежей воды, так как в этом случае ее вводят в процесс лишь для восполнения потерь растворов, обусловленных испарением, фильтрацией через ложе хвостохранилищ, уноса с хвостами и т. п. Сложность решения проблемы водооборота связана с накоплением в оборотных растворах примесей (растворимых хлоридов, солей жесткости и др.), оказывающих сложное и до конца не изученное влияние на технологические показатели цианирования. Вместе с тем, опыт ряда ЗИФ, применяющих водооборот, свидетельствует о том, что в большинстве случаев эти трудности преодолимы.

Глава XIV

СХЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ КВАРЦЕВЫХ РУД

Из золотосодержащих руд различных типов кварцевые наиболее просты в технологическом отношении. На современных золотоизвлекательных предприятиях, перерабатывающих такие руды, основным процессом извлечения золо-

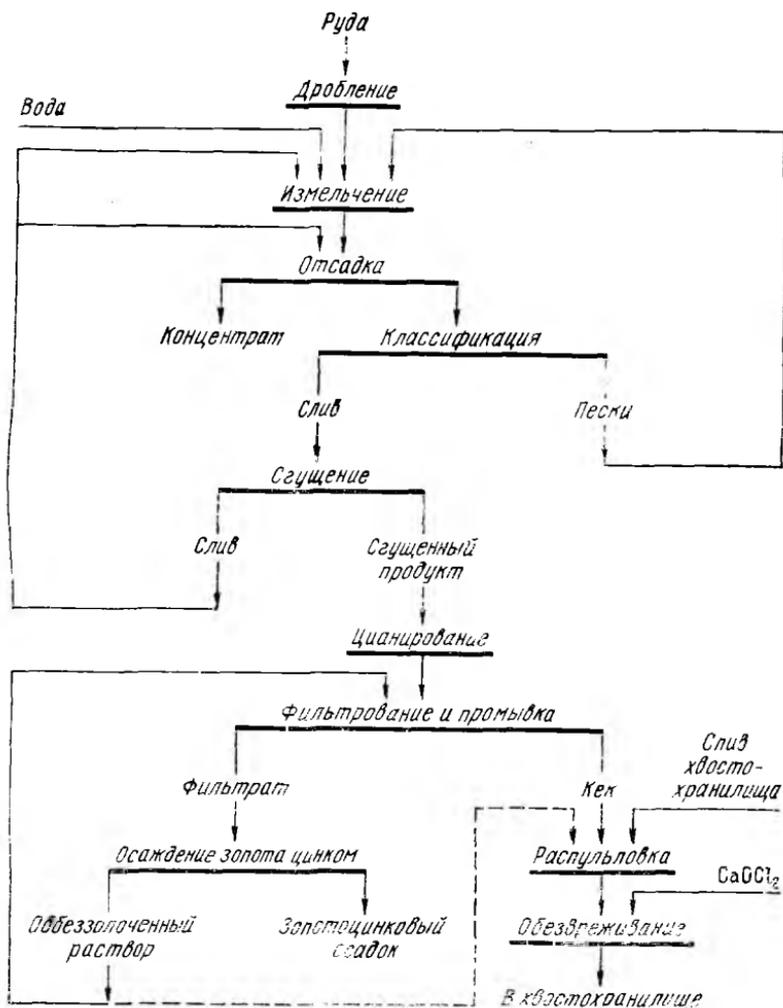
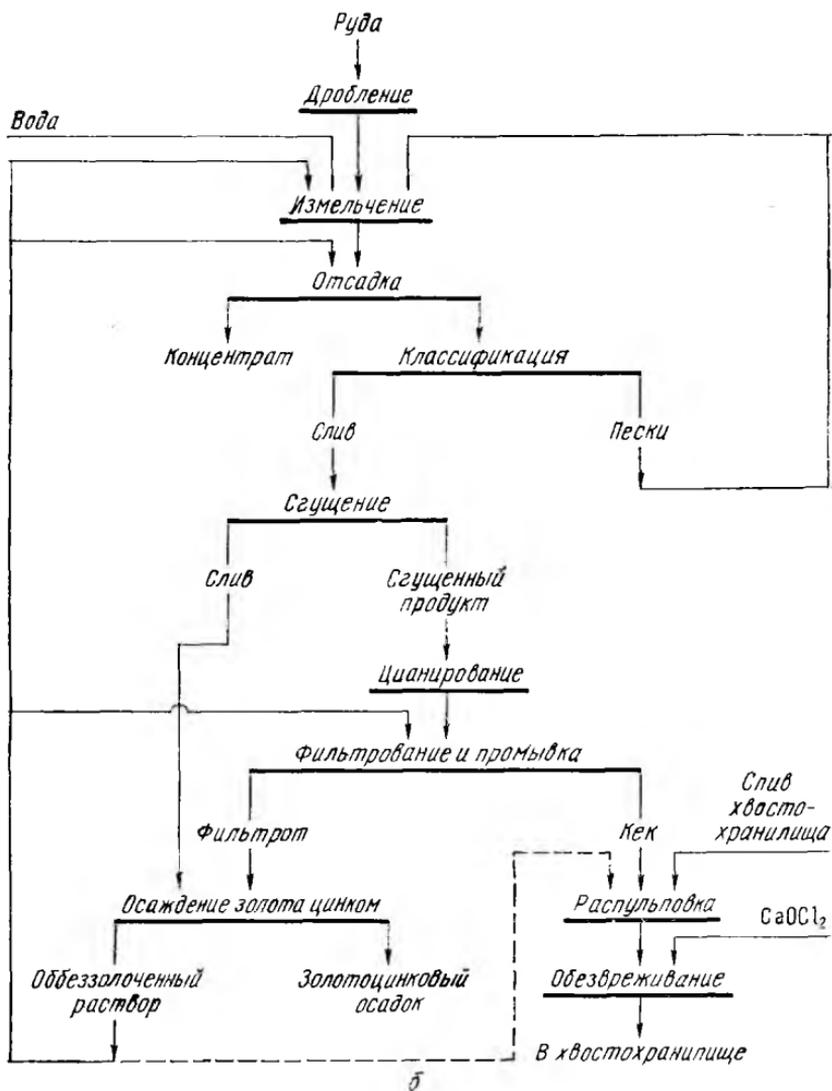


Рис. 110. Переработка кварцевой руды при измельчении в воде (а) и цианистом

та является цианирование перемешиванием. Однако в большинстве случаев кварцевые руды, помимо мелкого золота, содержат также значительные, а иногда и преобладающие количества крупного золота, которое медленно растворяется в цианистых растворах, вследствие чего извлечение золота при цианировании снижается. В этих случаях в технологическую схему фабрики включают операцию извлечения крупного золота методами гравитационного обогащения.



растворе (б)

Хвосты гравитационного обогащения, содержащие мелкое золото, подвергают цианированию. Такая комбинированная схема (рис. 110, а) наиболее универсальна и, как правило, обеспечивает высокое извлечение золота.

На многих отечественных и зарубежных фабриках измельчение золотосодержащих кварцевых руд ведут в оборотных цианистых растворах. При работе по этой схеме (рис. 110, б) основное количество обеззолоченного раствора,

получаемого в результате осаждения золота цинком, направляют в цикл измельчения и лишь небольшую его часть — на обезвреживание и в отвал. Сброс части обеззолоченного раствора предотвращает чрезмерное накопление в нем примесей, осложняющих цианирование. Доля сбрасываемого раствора тем больше, чем больше примесей переходит в раствор.

При измельчении в цианистом растворе большая часть золота (до 40—60 %) выщелачивается уже в процессе измельчения. Это позволяет значительно сократить продолжительность последующего цианирования в агитаторах, а также уменьшить расход цианида и извести за счет возвращения части этих реагентов в процесс с обеззолоченными растворами. Одновременно резко сокращается объем стоков, что ведет к уменьшению затрат на их обезвреживание и практически исключает (или резко сокращает) сброс слива хвостохранилища в природные водоемы. Уменьшается также расход свежей воды. Вместе с тем, измельчение в цианистом растворе имеет и свои недостатки. Главный из них — наблюдаемое иногда снижение извлечения золота, обусловленное, в основном, утомляемостью цианистых растворов вследствие накапливания в них примесей. К числу других недостатков относятся большой объем растворов, направляемых на осаждение золота, и циркулирование между операциями больших масс цианистых золотосодержащих растворов. Последнее обстоятельство создает опасность дополнительных потерь золота (за счет утечек и переливов растворов) и осложняет санитарную обстановку на фабрике. Поэтому вопрос о целесообразности измельчения в цианистом растворе решается индивидуально в каждом конкретном случае.

В отдельных случаях цианирование проводят в две—три стадии, отделяя после каждой растворы от твердой фазы сгущением или фильтрованием. Этот прием обеспечивает более высокое извлечение золота вследствие уменьшения утомляемости цианистых растворов.

При переработке кварцевых руд по сорбционной технологии крупное золото также извлекают методами гравитационного обогащения. На рис. 111 показана схема переработки кварцевой руды, по которой крупное золото извлекается отсадкой, а мелкое — сорбционным выщелачиванием.

Шламовая схема и баланс золота. Для расчета и выбора оборудования золотоизвлекательных фабрик необходимо знать количественное движение твердых и жидких материалов между отдельными операциями. С этой целью составляют шламовую схему процесса.

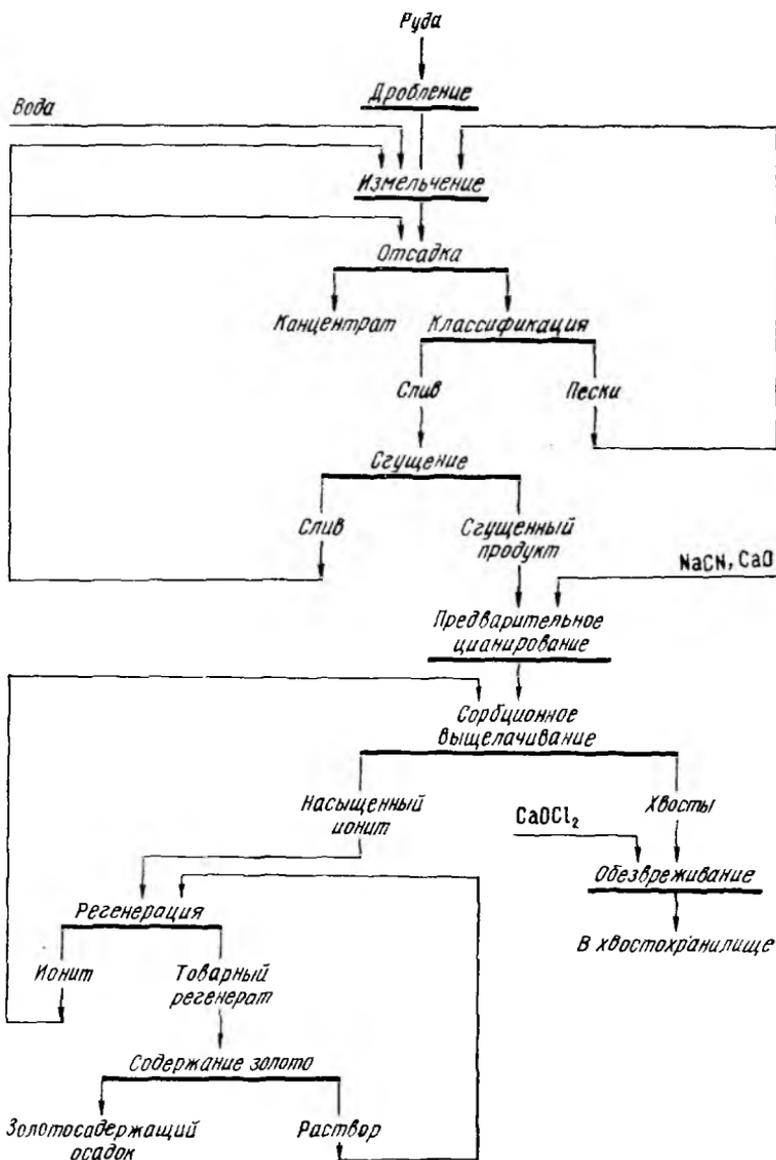


Рис. 111. Переработка кварцевых руд с применением сорбции из пульпы (поправка: на рис. вместо «содержание золота» следует читать «осаждение золота»)

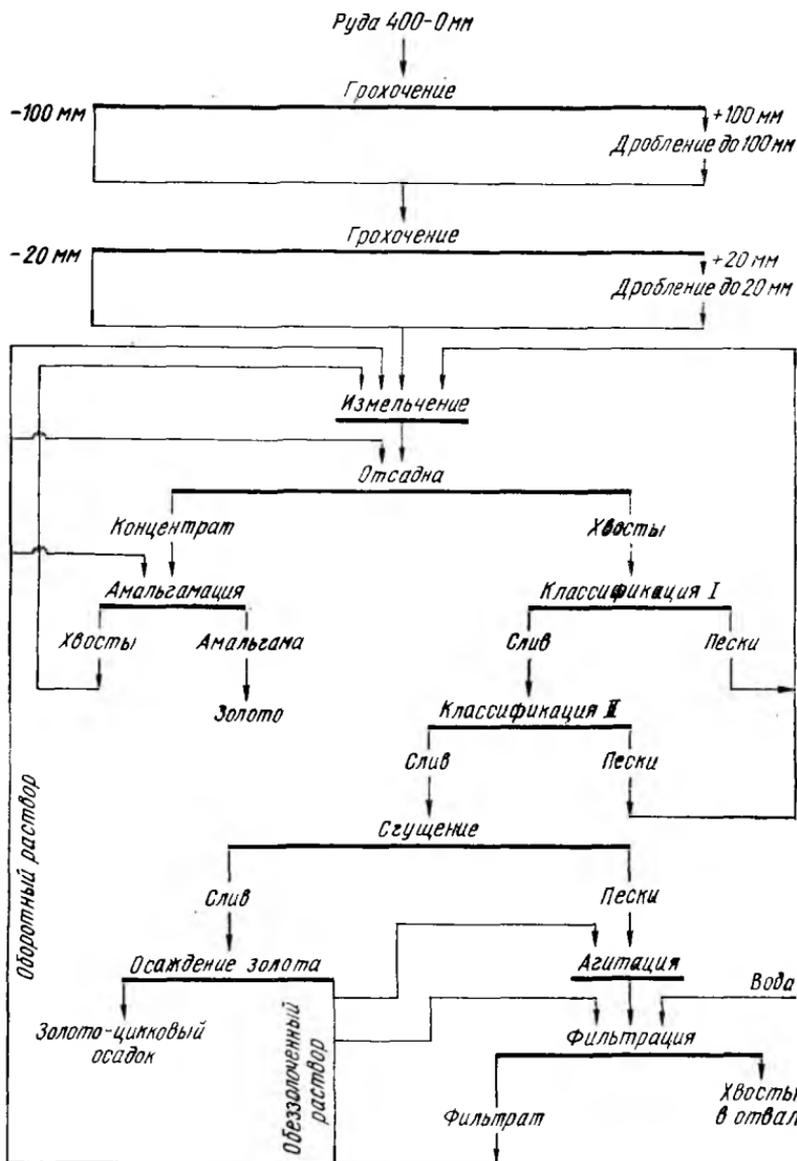


Рис. 112. Переработка кварцевой руды

На рис. 112 приведена технологическая схема переработки кварцевой золотосодержащей руды. Для извлечения крупного золота в цикле измельчения и классификации предусмотрена отсадка. Получаемый гравитационный концентрат амальгамируют. Хвосты амальгамации

Т а б л и ц а 17. Шламoвая схема

Операции и продукты	Количество твер- дого и жидкого, т/сут	Количество по- лучаемого про- дукта, % к не- ходной руде	Содержание вла- ги, %	Ж:Т
1	2	3	4	5
1. Измельчение				
Поступает:				
а) свежая руда:				
руды	1000	100,0	—	—
воды	40	4,0	—	—
Итого	1040	104,0	4,0	—
б) пески классификации				
(I и II):				
руды	3000	300,0	—	—
раствора	894	89,4	—	—
Итого	3894	389,4	22,8	—
в) хвосты амальгамации:				
твердого	10	1,0	—	—
раствора	20	2,0	—	—
Итого	30	3,0	—	2:1
г) оборотный раствор . .	383	38,3	—	—
Всего	5347	534,7	—	—
Выходит:				
а) продукт после измель-				
чения:				
руды	4010	401,0	—	—
раствора	1337	133,7	—	—
Всего	5347	534,7	25,0	—
2. Отсадка				
Поступает:				
а) продукт после измель-				
чения:				
руды	4010	401,0	—	—
раствора	1337	133,7	—	—
Итого	5347	534,7	25,0	—
б) оборотный раствор . .	10 693	1069,3	—	—
Всего	16 040	1604,0	—	3:1

Операции и продукты	Количество твердого и жидкого, т/сут	Количество получаемого продукта, % к исходной руде	Содержание вла-ги, %	Ж:Т
1	2	3	4	5
Выходит:				
а) концентрат отсадки:				
твердого	10	1,0	—	—
раствора	15	1,5	—	—
Итого	25	2,5	60,0	—
б) хвосты отсадки:				
руды	4 000	400,0	—	—
раствора	12 015	1201,5	—	—
Итого	16 015	1601,5	—	3:1
Всего	16 040	1604,0	—	—
3. Амальгамация				
Поступает:				
а) концентрат отсадки:				
твердого	10	1,0	—	—
раствора	15	1,5	—	—
Итого	25	2,5	60,0	—
б) оборотный раствор	5	0,5	—	—
Всего	30	3,0	—	2:1
Выходит:				
а) хвосты амальгамации:				
твердого	10	1,0	—	—
раствора	20	2,0	—	—
Всего	30	3,0	—	2:1
4. Классификация I				
Поступает:				
а) хвосты отсадки:				
руды	4 000	400,0	—	—
раствора	12 015	1201,5	—	—
Всего	16 015	1601,5	—	3:1

Операции и продукты	Количество твер- дого и жидкого, т/сут	Количество по- лучаемого про- дукта, % к ис- ходной руде	Содержание вла- ги, %	Ж:Т
1	2	3	4	5
Выходит:				
а) пески классификации I:				
руды	2 500	250,0	—	—
раствора	625	62,5	—	—
Итого	3 125	312,5	20,0	—
б) слив классификации I:				
руды	1 500	150,0	—	—
раствора	11 390	1139,0	—	—
Итого	12 890	1289,0	—	7,6:1
Всего	16 015	1601,5	—	—
5. Классификация II				
Поступает:				
а) слив классификации I:				
руды	1 500	150,0	—	—
раствора	11 390	1139,0	—	—
Всего	12 890	1289,0	—	7,6:1
Выходит:				
а) слив классификации II:				
руды	1 000	100,0	—	—
раствора	11 121	1112,1	—	—
Итого	12 121	1212,1	—	11,1:1
б) пески классификации II:				
руды	500	50,0	—	—
раствора	269	26,9	—	—
Итого	769	76,9	35,0	—
Всего	12 890	1289,0	—	—
6. Сгущение				
Поступает:				
а) слив классификации II:				
руды	1 000	100,0	—	—

Операции и продукты	Количество твердого и жидкого, т/сут	Количество получаемого продукта, % к исходной руде	Содержание влаги, %	Ж:Т
1	2	3	4	5
раствора	11 121	1112,1	—	—
Всего	12 121	1212,1	—	11,1:1
Выходит:				
а) слив раствора	10 121	1012,1	—	—
б) сгущенный продукт:				
руды	1 000	100,0	—	—
раствора	1 000	100,0	—	—
Итого	2 000	200,0	—	1:1
Всего	12 121	1212,1	—	—
7. Агитация				
Поступает:				
а) сгущенный продукт:				
руды	1 000	100,0	—	—
раствора	1 000	100,0	—	—
Итого	2 000	200,0	—	1:1
б) обеззоленный раствор	1 000	100,0	—	—
Всего	3 000	300,0	—	2:1
Выходит:				
а) пульпа:				
руды	1 000	100,0	—	—
раствора	2 000	200,0	—	—
Всего	3 000	300,0	—	2:1
8. Фильтрация				
Поступает:				
а) пульпа после агитации:				
руды	1 000	100,0	—	—
раствора	2 000	200,0	—	—
Итого	3 000	300,0	—	2:1
б) обеззоленный раствор	500	50,0	—	—

Операции и продукты	Количество твердого и жидкого, т/сут	Количество полученного продукта, % к исходной руде	Содержание влаги, %	Ж:Т
1	2	3	4	5
в) вода	210	21,0	—	—
Всего	3 710	371,0	—	—
Выходит:				
а) хвосты в отвал:				
руды	1 000	100,0	—	—
раствора	250	25,0	—	—
Итого	1 250	125,0	20,0	—
б) фильтрат	2 460	246,0	—	—
Всего	3 710	371,0	—	—
9. Осаждение золота				
Поступает:				
а) слив сгустителя	10 121	1012,1	—	—
Всего	10 121	1012,1	—	—
Выходит:				
а) обеззолоченный раствор	10 121	1012,1	—	—
Всего	10 121	1012,1	—	—

Производительность по руде, т/сут	1000
Содержание влаги, %:	
в исходной руде	3,85
в питании мельницы	25,0
в концентрате отсадки	60,0
в песках I классификации (в классификаторе)	20,0
в песках II классификации (в гидроциклоне)	35,0
в сгущенном продукте сгустителя	50,0
в хвостах цианирования	20,0
Выход нижнего продукта, %:	
I грохочения	25,0
II грохочения	25,0
Циркулирующая нагрузка при измельчении	300,0

Выход концентрата отсадки, %	1,0
Соотношение выходов песков I и II классификации	5:1
Отношение жидкого к твердому (Ж : Т):	
при отсадке	3:1
при амальгамации	2:1
при агитации	2:1
Расход обеззолоченного раствора на промывку I т хвостов, т	0,5

Как видно из приведенного примера, при переработке руды по рассмотренной схеме большие количества твердых и жидких материалов

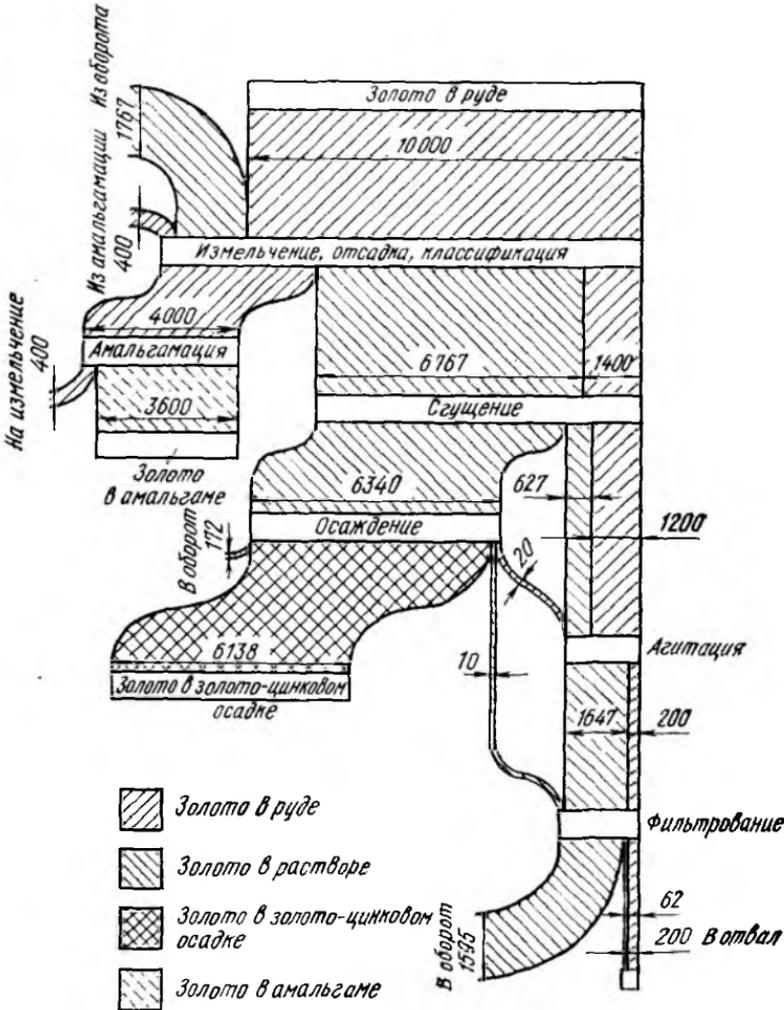


Рис. 114. Баланс золота

циркулируют между отдельными операциями. Перекачка таких масс растворов и пульп требует довольно высокого расхода электроэнергии.

Для наглядного представления результатов извлечения золота в отдельных операциях и по фабрике в целом рассчитывают баланс золота, представляющий собой схему движения металла по отдельным операциям. В качестве примера приведены результаты расчета баланса золота для рассмотренной выше технологической схемы. На рис. 114 эти же результаты представлены графически.

При расчете баланса были приняты следующие условия.

Содержание золота в руде, г/т	10
Извлечение золота, % исходного:	
в концентрат отсадки	40
в амальгаму	36
в раствор в операциях измельчения, отсадки и классификации	50
в раствор при сгущении	2
в раствор при агитации	10
Концентрация золота в обеззолоченных растворах после осаждения, г/т	0,02
Степень отмывки растворенного золота, %	99

Таким образом, в рассматриваемом случае потери золота с отвальными хвостами составляют:

$$\begin{aligned} &\text{с твердой фазой } 10 \times 1000(1 - 0,33 - 0,50 - 0,02 - 0,10) = 200 \text{ г} \\ &\text{с жидкой фазой } 10 \times 1000(0,50 + 0,02 + 0,10)(1 - 0,99) = 62 \text{ г.} \end{aligned}$$

Итого 262 г. или 2,62% исходного

Пример составления баланса золота

	Количество золота, г/% исходного
1. Измельчение, отсадка, классификация (I и II)	
Поступает:	
свежая руда	10000/100
хвосты амальгамации	400/4
оборотный раствор	1767/17,7
Всего:	12167/121,7
Выходит:	
концентрат отсадки	4000/40
слив классификации:	
руда	1400/14
раствор	6767/67,7
Итого:	8167/81,7
Всего:	12167/121,7
2. Амальгамация¹	
Поступает:	
концентрат отсадки	4000/40
Всего:	4000/40

Выходит:		
амальгама		3600/36
хвосты амальгамации		400/4,0
	Всего:	4000/40
3. Сгущение		
Поступает:		
слив классификации		
руда		1400/14,0
раствор		6767/67,7
	Всего:	8167/81,7
Выходит:		
слив сгустителя		6340/63,4
сгущенный продукт:		
руда		1200/12,0
раствор		627/6,3
	Итого:	1827/18,7
	Всего:	8167/81,7
4. Агитация		
Поступает:		
сгущенный продукт:		
руда		1200/12,0
раствор		627/6,3
	Итого:	1827/18,3
обеззолоченный раствор		20/0,2
	Всего:	1847/18,5
Выходит:		
пульпа после агитации:		
руда		200/2,0
раствор		1647/16,5
	Всего:	1847/18,5
5. Фильтрование		
Поступает:		
пульпа после агитации:		
руда		200/2,0
раствор		1647/16,5
	Итого:	1847/18,5
обеззолоченный раствор		10/0,1
	Всего:	1857/18,6

Выходит:	
хвосты в отвал:	
руда	200/2,0
раствор	62/0,6
	<hr/>
Итого:	262/2,6
фильтрат	1595/16,0
	<hr/>
Всего:	1857/18,6
6. Осаждение	
Поступает:	
слив сгустителя	6340/63,4
	<hr/>
Всего:	6340/63,4
Выходит:	
золото-цинковый осадок	6138/61,4
обеззолоченный раствор	202/2,0
	<hr/>
Всего:	6340/63,4

¹ Присутствием небольшого количества золота в растворе амальгамации можно пренебречь.

Глава XV

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ СО РТУТЬЮ И ЦИАНИДАМИ

Всем работающим на золотоизвлекательных предприятиях необходимо помнить, что ртуть и цианиды являются сильными отравляющими веществами, и во избежание несчастных случаев работу с ними следует вести, соблюдая определенные правила техники безопасности.

В целях предупреждения несчастных случаев к работе со ртутью и цианистыми растворами могут быть допущены только лица, ознакомленные с правилами обслуживания данного участка.

На каждом заводе или фабрике должны быть разработаны подробные правила безопасных методов работы и инструкции по работе с ртутью и цианидами, содержание которых доводят до сведения рабочих и всего руководящего и обслуживающего персонала. Правила и инструкции вывешивают на рабочих местах.

Основные меры предосторожности при работе со рту-

тью. Отравление ртутью может быть вызвано вдыханием ее паров и попаданием соединений ртути в организм через пищеварительный тракт.

При хронических отравлениях, наступающих в результате длительного воздействия ртути на организм, нарушается нормальная работа нервной системы, наблюдаются быстрая утомляемость, сонливость, раздражительность, головные боли, головокружение, дрожание пальцев рук, век, губ и всего тела.

Для острых отравлений, возникающих при быстром (разовом) поступлении в организм значительных количеств ртути, характерны металлический вкус во рту, слюнотечение, набухание и кровотечение десен, тошнота, боли в животе.

При острых отравлениях пострадавшего выносят на свежий воздух и вызывают врача.

Предельно допустимая концентрация ртути в воздухе рабочих помещений составляет $0,01 \text{ мг/м}^3$. Амальгамационное отделение размещают в специальном помещении, оборудованном общей приточно-вытяжной вентиляцией. Во избежание выделения паров ртути предусматривают также местные отсосы воздуха (над столом для работы с амальгамой, от отпарочных печей, печей для плавки черногого золота и т. д.).

Чтобы исключить контакт работающих со ртутью, все операции, связанные со ртутью и обработкой амальгамы, максимально механизуют и автоматизируют. Столы для работы со ртутью и амальгамой должны иметь гладкую и плотную поверхность. С этой целью их покрывают линолеумом или листовой сталью. Амальгамационное оборудование не должно иметь течи. В помещении предусматривают гидросмыв полов и улавливание пролитой ртути в специальных ловушках. Все операции со ртутью и амальгамой разрешается выполнять только в резиновых перчатках.

Особые меры предосторожности применяют при отпарке амальгамы. Печи для отпарки амальгамы размещают в изолированном помещении, имеющем общеобменную и местную систему вентиляции. Реторты снабжают плотнозакрывающимися крышками с асбестовыми прокладками. Разгрузка черногого золота разрешается только после полной отгонки ртути (до содержания ее не более $0,5 \%$) и охлаждения реторты.

Прием пищи разрешается только в специально отведенных местах.

По окончании работы персонал должен принять душ, прополоскать рот слабым раствором перманганата калия и почистить зубы.

Основные меры предосторожности при работе с цианидами. Отравление цианидами может наступить в результате вдыхания паров синильной кислоты или попадания цианидов в организм через пищеварительный тракт. Возможно также проникновение цианида в кровь через порезы и раны.

Симптомами отравления являются раздражение слизистых оболочек глаз, глотки и верхних дыхательных путей, слюнотечение, головная боль, тошнота, рвота, сердцебиение, одышка. При тяжелых отравлениях, кроме того, могут произойти онемение рта и зева, помутнение и потеря сознания, судороги, учащенный пульс, расширение зрачков, бледность лица, появление пены у рта, потеря чувствительности и рефлексов, понижение температуры тела, падение кровяного давления, остановка дыхания и смерть от паралича сердца.

При отравлении парами синильной кислоты пострадавшему дают вдыхать раствор амилнитрита и выносят его на свежий воздух. При необходимости делают искусственное дыхание. Если цианид (в растворенном или твердом состоянии) попал в организм через пищеварительный тракт, пострадавшему дают 0,4 % раствор перманганата калия или 2 % раствор перекиси водорода, а затем щекотанием стенок глотки вызывают рвоту. Известны и другие противоядия.

Первая помощь должна быть оказана немедленно до прибытия врача, вызвать которого необходимо во всех случаях, независимо от степени тяжести отравления.

Предельно допустимая концентрация синильной кислоты в воздухе рабочих помещений составляет 0,3 мг/м³.

Все производственные помещения, в которых ведут работы с цианистыми растворами, должны быть оборудованы общеобменной вентиляцией. На случай внезапного отключения электроэнергии предусматривают возможность работы вентиляционной системы от независимого источника энергоснабжения. В производственных помещениях, где возможно внезапное поступление в воздух больших количеств синильной кислоты, оборудуют также аварийную вентиляционную систему, которая включается, если в помещении образовалась опасная загазованность атмосферы. Кроме общеобменной и аварийной вентиляции, обеспечивается местный отсос от всех аппаратов, в которых возможно вы-

деление паров синильной кислоты (пачуки цианирования, пачуки сорбции, регенерационные колонны и т. д.). В необходимых случаях устанавливают систему автоматической сигнализации, подающую световой или звуковой сигнал при опасном повышении содержания синильной кислоты в воздухе рабочих помещений.

Во избежание загрязнения окружающей среды воздух, удаляемый вентиляционными устройствами, перед выбросом в атмосферу должен быть очищен от вредных веществ до содержания, не превышающих ПДК.

В технологических цианистых растворах необходимо поддерживать концентрацию защитной щелочи, достаточную для подавления гидролиза цианида. Не разрешается совмещать в одном помещении процесс цианирования или какую-либо другую работу с цианосодержащими продуктами и процессы, протекающие в кислой среде. Исключение допускается, лишь когда это необходимо по условиям технологии (например, кислотная обработка ионита в схеме регенерации, кислотная обработка золото-цинкового осадка и т. п.). В этих условиях принимают специальные меры предосторожности.

Емкости с цианистыми растворами и пульпами (агитаторы, сгустители, чаны-сборники и т. д.) снабжают переливными трубами и автоматическими устройствами, исключающими возможность случайных переливов. Контроль технологического процесса и управление работой оборудования максимально автоматизируют или осуществляют дистанционно.

Особые меры предосторожности принимают при приготовлении крепкого (10 %-ного) раствора цианистого натрия, используемого для поддержания рабочей концентрации цианида в технологических растворах. Эту операцию проводят в специальном изолированном помещении, куда не допускаются посторонние лица. Все работы по приготовлению раствора должны быть по возможности механизированы и автоматизированы. Помимо общеобменной и аварийной систем вентиляции, предусматривают местный отсос от чанов, в которых осуществляется растворение цианида. Тара из-под цианистого натрия немедленно обезвреживается раствором хлорной извести или железного купороса. Емкости с раствором цианистого натрия должны иметь надпись «Яд» и предупреждающий знак с изображением черепа и костей. Работающие здесь должны пользоваться индивидуальными средствами защиты (противогазами, резиновыми перчатками, фартуками).

Аналогичные меры предосторожности применяют при обработке золото-цинковых осадков.

Все работающие с цианистыми растворами по окончании работы должны принять душ. Принимать пищу разрешается только в специально отведенных местах.

Глава XVI

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЗОЛОТА ИЗ УПОРНЫХ РУД И КОНЦЕНТРАТОВ

§ 1. Общая характеристика упорных руд и концентратов

В течение последних двух—трех десятилетий неуклонно уменьшается доля золота, извлекаемого из простых в технологическом отношении золотых руд, успешная переработка которых возможна по изложенным выше стандартным схемам. Одновременно возрастает доля золота, извлекаемого из таких руд, эффективная обработка которых требует значительно более сложных и развитых схем, включающих операции гравитационного обогащения, флотации, обжига, плавки, выщелачивания и т. д. Золотосодержащие руды и концентраты, обработка которых в обычных условиях цианистого процесса (в сочетании с гравитационными и амальгамационными методами извлечения крупного золота) не обеспечивает достаточно высокого извлечения золота или сопровождается повышенными затратами на отдельные технологические операции (измельчение, цианирование, обезвоживание, осаждение золота из растворов и т. д.), называют упорными.

По предложению В. В. Лодейщикова (1968 г.), принято считать, что руды удовлетворительно обрабатываются цианистым процессом, если при этом:

а) извлечение золота в раствор составляет не ниже 90 % при содержании золота в отвальных хвостах цианирования не свыше 0,5—1,0 г/т;

б) достаточно измельчение руды перед цианированием до крупности 80—90 % класса —0,074 мм;

в) высокое извлечение золота достигается при перемешивании цианистой пульпы в течение не более 24 ч;

г) можно осадить золото из растворов стандартным способом — цементацией цинковой пылью (степень осаждения не ниже 95—97 %);

Таблица 18. Технологические показатели цианирования некоторых золотосодержащих руд

Показатели	Тип руды				
	кварцевая	глинистая	сульфидная	углистая	сурьмянистая
Содержание золота в руде, г/т	6,8	5,2	7,0	10,4	33,0
Степень измельчения, мм	-0,15	-0,3	-0,15	-0,15	-0,10
Продолжительность цианирования, ч	8	8	24	8	24
Содержание золота в хвостах цианирования, г/т	0,3	0,4	5,4	5,8	8,2
В том числе, тонковкрапленного в сульфидах, г/т	—	—	5,1	1,0	0,4
Удельная площадь фильтрации, м ² /(т·сут)	0,21	6,25	—	—	—

д) цианистые пульпы относительно легко сгущаются и фильтруются;

е) расход цианида не превышает 0,5—1,0 кг на 1 т руды.

Этим требованиям обычно удовлетворяют кварцевые руды с небольшим содержанием сульфидных и окисленных соединений железа, золото в которых находится в свободном металлическом состоянии. Все остальные руды в той или иной степени упорны и требуют применения специальных методов переработки.

В табл. 18 в качестве примера приведены технологические показатели цианирования некоторых золотосодержащих руд.

Как видно из этих данных, наиболее благоприятный объект для цианирования — кварцевая золотосодержащая руда. Цианирование этой руды протекает относительно быстро при невысоком содержании золота в отвальных хвостах, цианистая пульпа отличается хорошей фильтруемостью.

При цианировании глинистой руды также достигается высокое извлечение золота в раствор. Однако чрезвычайно плохая фильтруемость цианистой пульпы, обусловленная присутствием в ней глинистых минералов и гидроксидов железа, заставляет отнести эту руду к категории упорных.

Сульфидная руда является высокоупорной вследствие тонкой вкрапленности золота в сульфидах. При измельче-

нии этой руды золото вскрывается лишь в незначительной степени, поэтому извлечение золота при цианировании низкое.

При цианировании углистой руды одновременно с растворением золота происходит его сорбция углистым веществом, в результате чего большая часть золота остается в хвостах цианирования.

И, наконец, невысокое извлечение золота при цианировании сурьмянистой руды объясняется присутствием в ней минералов сурьмы. Взаимодействуя со щелочными цианистыми растворами, эти минералы образуют различные растворимые соединения, приводящие к образованию на поверхности золотин плотных пленок, тормозящих процесс растворения.

На основании многочисленных исследовательских работ и опыта отечественных и зарубежных предприятий можно выделить следующие основные типы золотосодержащих упорных руд, приведенные ниже.

Типы руд	Факторы, характеризующие упорность руды при цианировании
С тонковкрапленным золотом	Тонкая диспергация золота в кварце или сульфидах (пирите, арсенопирите и др.), затрудняющая вскрытие золота измельчением
Медистые	Высокий расход цианида, образование на золоте вторичных пленок, тормозящих растворение, быстрая утомляемость цианистых растворов
Сурьмянистые	Образование на золоте плотных пленок, резко замедляющих растворение
Углистые	Сорбция растворенного золота углистым веществом
Глинистые	Плохая фильтруемость цианистой пульпы, заметная сорбция растворенного золота и цианида глинистыми минералами
Феррозолотые	Присутствие на золотилах пленок гидратированных оксидов железа, затрудняющих растворение золота

Как видно из этих данных, упорность золотосодержащих руд может быть вызвана различными причинами, зависящими в свою очередь от того, к какому из перечисленных выше типов относится данная руда. В соответствии с этим схемы переработки упорных руд отличаются большим разнообразием. Следует учитывать также, что в действительности часто встречаются такие руды, упорность которых обусловлена не одной, а двумя или большим числом причин. В этом случае технологические схемы носят, как правило, комбинированный характер, позволяющий по

возможности устранить все причины недоизвлечения золота. В процессах извлечения золота из упорных руд большую роль играет флотационное обогащение.

§ 2. Флотационное обогащение золотосодержащих руд

В настоящее время на большинстве ЗИФ перерабатывают руды, в которых присутствуют сульфидные минералы. Золото в таких рудах частично ассоциировано с сульфидами, а частично находится в свободном состоянии. В большинстве случаев руды этого типа относятся к категории упорных.

На современных ЗИФ эти руды, как правило, обогащают флотацией. Достаточно сказать, что доля предприятий, применяющих флотацию, составляет в СССР почти 90 %.

Особенность флотации как метода извлечения золота — это возможность извлечь в концентрат золото не только свободное, но и находящееся в тесной ассоциации с сульфидами. Поэтому в большинстве случаев извлечение золота во флотационный концентрат бывает высоким, а хвосты флотации имеют низкое содержание золота и могут быть направлены в отвал.

Очевидно, что переработка полученного флотационного концентрата с целью извлечения из него золота значительно проще и дешевле, нежели аналогичная переработка всей массы руды. Если к тому же учесть, что значительная, а иногда и большая часть золота в получаемом концентрате относится к категории упорного и требует специальных дорогостоящих приемов извлечения, необходимость сокращения количества материала, подлежащего такой переработке, становится совершенно очевидной.

В отдельных случаях флотационное обогащение не позволяет сконцентрировать все золото в золотосодержащем концентрате. Тем не менее, и в этих случаях применение флотации целесообразно, так как позволяет перевести в концентрат наиболее упорную часть золота, не извлекаемую обычными приемами цианирования, гравитационного обогащения и амальгамации. Полученный флотационный концентрат подвергают специальной переработке, что значительно дешевле, чем перерабатывать таким образом всю массу руды. Золото из хвостов флотации доизвлекают цианированием.

При флотационном обогащении золотосодержащих руд одновременно происходит флотация сульфидных минералов и свободного самородного золота. Последнее, однако обладает специфическими физико-химическими свойствами, и для него требуются иные условия флотации, чем для сульфидов и других минералов.

При флотации золота и золотосодержащих сульфидов применяют сульфидрильные собиратели: ксантогенаты (бутиловый, амиловый, этиловый) и аэрофлоты. На поверхности золота собиратель закрепляется только после предварительного непродолжительного контакта с водой или воздухом. Плотность слоя собирателя резко возрастает с повышением концентрации кислорода в воде. При повышении содержания кислорода не только уплотняется слой, но до известной степени увеличивается его прочность. При дальнейшем воздействии кислорода ксантогенат закрепляется на поверхности золота уже менее прочно и гидрофобизация поверхности золота снижается.

Как показал И. А. Каковский, взаимодействие золота с ксантогенатом является окислительно-восстановительным процессом с отдачей электронов кислороду. При этом на золоте образуются «оксидные» плен-

ки толщиной около 3 нм. Как правило, ксантогенат адсорбируется не на всей поверхности золота, а избирательно на отдельных наиболее активных ее участках.

Во флотационной пульпе нередко присутствуют такие реагенты как цианид, сернистый натрий, щелочи, сернистокислый натрий, медный купорос. В большей или меньшей степени они подавляют флотацию золота.

Наиболее сильный подавитель — сернистый натрий. При концентрации его в растворе 0,1 г/л адсорбция ксантогената на поверхности золота полностью прекращается. Кроме того, сернистый натрий вступает в химическое взаимодействие с поверхностью золота, образуя сульфид Au_2S . В результате поверхность золотин гидрофилизуется, и они теряют способность флотировать.

Подавляющее действие цианида связано с его способностью растворять ксантогенат золота и сорбироваться на свободных или ранее занятых собирателем участках поверхности золота; подавляющее действие цианида возрастает в щелочной среде.

Количество адсорбированного на золоте ксантогената, а следовательно, и флотируемость золота снижаются с повышением рН раствора. Однако степень снижения зависит от вида применяемой щелочи. Наиболее подавляюще действует известь; сода и особенно едкий натр снижают флотируемость золота в меньшей степени.

В кислой среде флотируемость свободного золота ниже, чем в нейтральной, что также связано с уменьшением адсорбции ксантогената с понижением величины рН раствора. Обычно флотацию золота и золотосодержащих сульфидов ведут при рН 7,5—8,5, используя в качестве регулятора среды соду.

Вспенивателями служат сосновое масло, реагенты Т—66 или ОПСБ. Особое внимание уделяют пенообразованию при флотации малосульфидных руд. Если в руде мало сульфидов, то пена становится иеустойчивой, и флотация золота, особенно крупного, ухудшается. В этом случае для стабилизации пены добавляют небольшое количество жирнокислотных реагентов, например, олеата натрия.

Для повышения извлечения золота иногда применяют активаторы, например, медный купорос. Последний улучшает флотируемость окисленных с поверхности золотосодержащих сульфидов. Подавление пустой породы достигается с помощью жидкого стекла, карбоксилметилцеллюлозы и других реагентов.

Схемы и режимы флотационного обогащения зависят от вещественного состава руд и отличаются большим разнообразием. Однако в схемах флотации золотосодержащих руд есть и общие черты. Так, при обработке почти всех типов руд используют стадийную флотацию (чаще всего две стадии). Применение стадийной флотации позволяет уменьшить переизмельчение золотосодержащих сульфидов и тем самым повысить извлечение золота в концентрат.

Другая общая черта флотационных схем обогащения золотосодержащих руд — небольшое число перечистных операций или даже их полное отсутствие. Эта особенность связана с присутствием в рудах труднофлотируемых частиц золота, которые могут быть легко потеряны при перечистках концентрата. Поэтому на многих фабриках предпочитают получать менее богатые концентраты, но с более высоким извлечением в них золота. Флотационное обогащение также широко применяют для попутного извлечения сопутствующих золоту ценных компонентов. Примером может служить флотация медистых золотосодержащих руд, когда во флотационный концентрат вместе с золотом перево-

дят также сульфиды меди. Получаемый концентрат перерабатывают на медеплавильном заводе с извлечением из него как меди, так и золота.

Флотацию используют и для выделения из руды компонентов, мешающих цианированию (углистых веществ, минералов меди, сурьмы). Некоторые конкретные примеры использования флотации при переработке упорных золотосодержащих руд рассмотрены ниже.

§ 3. Руды с тонковкрапленным золотом

Тонкая вкрапленность золота — наиболее распространенная причина упорности золотых руд. Руды этого типа делят на две основные категории: 1) золото ассоциировано с кварцем; 2) золото ассоциировано с сульфидами.

В рудах первой категории крупность золота обычно такова, что тонкое или сверхтонкое измельчение обеспечивает достаточную степень вскрытия золотин. Для их переработки используют схемы с трехстадийным измельчением, дающие весьма тонкий помол (90—95 % класса — 0,04 мм). Цианирование такого тонкоизмельченного материала позволяет, как правило, получать отвальные хвосты с невысоким содержанием золота.

Однако вследствие высокой стоимости тонкого измельчения обработка этих руд обходится значительно дороже, чем обычных. Кроме того, из-за повышенного содержания в цианистой пульпе вторичных илов, образующихся при тонком измельчении, заметно снижается производительность операций сгущения и фильтрования, что дополнительно увеличивает стоимость извлечения золота из таких руд.

При переработке руд с тонковкрапленным золотом удельные затраты на измельчение и обезвоживание могут достигать 60 % общей стоимости обработки руды, тогда как при переработке обычных руд они не превосходят 30—40 %. С целью сокращения затрат на измельчение в последние годы применяют метод бесшарового измельчения (самоизмельчения) золотых руд. Эффективным приемом переработки таких руд является использование их в качестве кварцевого флюса на свинцовых или медеплавильных заводах. При плавке золото переходит в черновой свинец или штейн, из которых затем извлекается известными методами.

Для руд второй категории обычно характерна значительно более тонкая вкрапленность золота, главным образом, в пирите и арсенопирите. Такие руды, как правило, подвергают флотационному обогащению, извлекая в концентрат золотосодержащие сульфиды и мелкое свободное

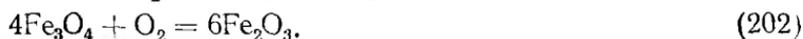
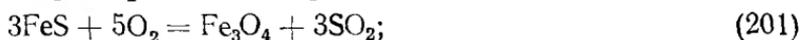
золото¹. Полученный флотационный концентрат перерабатывают различными методами.

Если крупность золотин не чрезмерно мала и позволяет вскрыть золото тонким измельчением, флотационный концентрат доизмельчают и цианируют. При необходимости цианирование ведут с применением описанных выше способов (см. гл. VIII), позволяющих устранить отрицательное воздействие сульфидов железа. Применение флотации в этом случае дает возможность устранить дорогую операцию тонкого измельчения всей массы исходной руды и ограничиться доизмельчением небольшого количества богатого флотационного концентрата, выход которого обычно не превышает 5—8 % массы исходной руды.

Часто, однако, вкрапленность золота в сульфидах настолько мелка, что даже сверхтонкое измельчение материала не позволяет достичь необходимой степени вскрытия. В этом случае тонкодисперсное золото вскрывают с помощью окислительного обжига.

Окислительный обжиг с последующим цианированием огарка — один из распространенных методов переработки сульфидных золотосодержащих концентратов. При окислительном обжиге золотосодержащие сульфиды окисляются и превращаются в пористую, хорошо проницаемую для цианистых растворов массу оксидов. Последующее выщелачивание огарка позволяет перевести вскрытое золото в цианистый раствор.

Окисление пирита начинается при 450—500 °С. Процесс протекает с образованием в качестве промежуточного продукта пирротина, который окисляется до магнетита и далее до гематита:



При температурах выше 600 °С окислению пирита предшествует его диссоциация с образованием пирротина



который затем окисляется до гематита.

Показатели окислительного обжига зависят от ряда параметров, из которых наиболее важна температура. При недостаточно высокой температуре обжига (ниже 500 °С)

¹ Если в руде есть также крупное свободное золото, его извлекают гравитационными методами.

скорость окислительных реакций невелика, и в огарке может присутствовать заметное количество не полностью окисленных частиц пирита. Цианирование такого огарка сопровождается значительными потерями золота вследствие его недостаточно полного вскрытия. С повышением температуры обжига окисление пирита протекает быстрее и полнее. Однако при температурах, превышающих 900—950 °С, возможно частичное оплавление огарка вследствие образования относительно легкоплавких эвтектических смесей. Появление расплава ведет к спеканию материала и получению плотных малопористых огарков, плохо поддающихся цианированию.

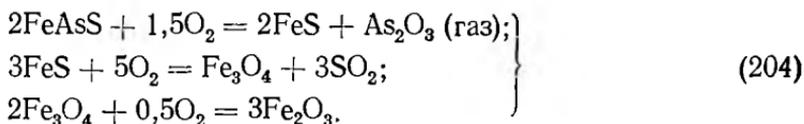
Существенно на показатели обжига влияет концентрация кислорода в газовой фазе. При низкой концентрации кислорода скорость окисления пирита снижается, что может привести к недостаточно полному вскрытию золота. В то же время при чрезмерно высокой концентрации кислорода скорость процесса может стать настолько высокой, что при недостаточно хороших условиях теплообмена теплоэкзотермических реакций не будет успевать рассеиваться в окружающей среде и температура обжигаемых зерен превысит опасный предел (900—950 °С). В результате этого огарок оплавляется и структура его будет недостаточно пористой.

Практически установлено, что оптимальная температура обжига пиритных концентратов зависит от их вещественного состава и колеблется в пределах 500—700 °С. Расчеты и экспериментальные исследования показывают, что вследствие «перегрева» огарка температура его может превышать температуру в печи на 300—400 °С. Взаимосвязь между скоростью окисления пирита и температурой его зерен указывает на то, что для получения пористого огарка скорость окислительных реакций необходимо регулировать таким образом, чтобы температура частиц при обжиге не превышала 900—950 °С. Для достижения этого надо уменьшить количество воздуха, подаваемого в печь, или снизить концентрацию кислорода в газовой фазе. Вместе с тем уменьшить «перегрев» обжигаемых частиц можно, улучшив условия теплообмена между материалом и окружающей средой. Этот путь рациональнее, так как позволяет поддерживать оптимальную температуру материала в печи без соответствующего уменьшения скорости обжига.

Условия теплообмена между обжигаемым концентратом и окружающей средой улучшаются при интенсивном перемешивании материала в печи. Поэтому осуществление

процесса обжига на поду в условиях относительно слабого перемешивания материала создает значительную опасность «перегрева» огарка и его частичного оплавления. Проведение же процесса в печах кипящего слоя, где вследствие интенсивного перемешивания условия теплообмена исключительно благоприятны, позволяет значительно точнее поддерживать температурный режим обжига, не допуская оплавления огарка.

Поведение арсенопирита при окислительном обжиге во многом аналогично поведению пирита. Интенсивное окисление арсенопирита начинается примерно при 450 °С и протекает с образованием в качестве промежуточных продуктов пирротина и магнетита:



При температурах выше 600 °С окислению арсенопирита предшествует его диссоциация:



Газообразный мышьяк окисляется до триоксида



а пирротин — до гематита.

Образующийся триоксид мышьяка обладает высокой летучестью. При 457 °С упругость паров As_2O_3 равна 760 мм рт. ст. Поэтому мышьяк, окисленный до As_2O_3 , переходит в газовую фазу.

Однако при избытке кислорода триоксид мышьяка может окислиться до пентоксида:



В зависимости от условий обжига и вещественного состава обжигаемого материала пентоксид мышьяка может оставаться в огарке в неизменном состоянии или вступать во взаимодействие с оксидами железа, образуя арсенаты железа (II) и (III): $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2$ и FeAsO_4 . Так как пентоксид мышьяка и арсенаты железа нелетучи, мышьяк, окисленный до As (V), остается в огарке. Это нежелательно, так как при последующем цианировании огарка мышьяк частично переходит в раствор и расстраивает осаждение золота цинком. Обратное использование обеззолоченных цианистых растворов становится в этом случае практически невозможным. Кроме того, присутствие в огарке соеди-

нений мышьяка (V) приводит к образованию пленок на поверхности золотин, что затрудняет их растворение при цианировании.

В связи с этим при обжиге концентратов, содержащих арсенопирит, мышьяк необходимо переводить в газовую фазу. С этой целью обжиг мышьяковистых концентратов следует проводить в слабоокислительной атмосфере, что способствует образованию летучего триоксида и сводит к минимуму окисление мышьяка до пятивалентного состояния.

Однако слабоокислительная атмосфера, благоприятствующая удалению мышьяка, не соответствует условиям максимального окисления сульфидной серы, для удаления которой требуется значительно более окислительная атмосфера. В связи с этим наиболее рациональным способом окисления золотомышьяковых концентратов является двухстадийный обжиг. Первая стадия обжига, проводимая в условиях ограниченного доступа воздуха, имеет целью перевод мышьяка в виде As_2O_3 в газовую фазу. Полученный огарок поступает на вторую стадию, где при значительном избытке кислорода происходит окисление сульфидной серы. Такой двухстадийный обжиг позволяет получить благоприятный для цианирования пористый огарок с невысоким содержанием сульфидной серы и мышьяка.

Примерно аналогичный эффект достигается и при одностадийном обжиге, если при этом использовать принцип противотока, т. е. движение материала навстречу обжигаемым газам. В этом случае исходный сульфидный концентрат в первый период обжига будет контактировать с уже частично использованными газами, имеющими поэтому невысокую концентрацию кислорода, вследствие чего в первый период обжига будет удаляться мышьяк. По мере дальнейшего движения материала в печи он станет контактировать с газом, все более обогащенным кислородом, и на выходе из печи огарок будет свободен не только от мышьяка, но и от серы. Принцип противотока используют при осуществлении подового обжига золотосодержащих сульфидных концентратов.

В настоящее время обжиг флотационных пиритно-арсенопиритных концентратов применяют на многих золото-извлекательных предприятиях Канады, Австралии, ЮАР, Ганы, США и других стран. Исходные концентраты содержат 18—25 % S, 5—10 % As, 50—250 г/т Au.

До 1946 г. обжиг концентратов на всех без исключения фабриках осуществляли в подовых печах. Этот вид обжи-

га не потерял своего значения и до настоящего времени. Из всех существующих типов подовых печей наиболее пригодны для обжига золотосодержащих концентратов печи Эдвардса.

Печь Эдвардса подовая механизированная, прямоугольного сечения (рис. 115). Она состоит из металлического кожуха, футерованного огнеупорным кирпичом, имеет один или два ряда гребков, расположенных по длине печи, приводимых во вращение от общего вала, установленного над печью. Загрузку концентрата осуществляют через специальное отверстие в своде. Вращение гребков обеспечивает многократное перемещение обжигаемого материала от одной стенки печи к другой и одновременное продвижение его вдоль печи. В результате этого достигается достаточная продолжительность пребывания материала в печи (3—6 ч), и создаются условия для его перемешивания.

В некоторых случаях печи Эдвардса имеют специальные приспособления для изменения угла наклона печи, что позволяет регулировать скорость прохождения материала через печь при изменении вещественного состава обжигаемого концентрата. На предприятиях небольшой производительности (до 7—10 т/сут концентрата) используют печи с одним рядом гребков; при более высокой производительности (10—50 т/сут) устанавливают печи с двумя рядами гребков.

При высоком содержании серы в концентрате обжиг протекает автогенно, т. е. исключительно за счет тепла, выделяющегося при окислении сульфидов. При недостатке серы печь отапливают углем, мазутом или газом. С этой целью на одном ее конце расположена одна или две топки.

Печи Эдвардса просты по конструкции и в обслуживании, они могут работать в широком диапазоне температур и поэтому пригодны для обжига концентратов с различным химическим и гранулометрическим составом. Низкий пылеунос (0,5—1 %/массы исходного концентрата) позволяет обходиться без сложных пылеулавливающих систем. Вместе с тем печи Эдвардса, как и всякие подовые печи, имеют серьезные недостатки, главными из которых являются низкая удельная производительность — около 0,25 т/(м² сут) и трудность регулирования температурного и кислородного режимов обжига. Последнее затрудняет получение огарков надлежащего качества и ведет к снижению извлечения золота при последующем цианировании. В настоящее время печи Эдвардса сохранились на предприятиях небольшой производительности.

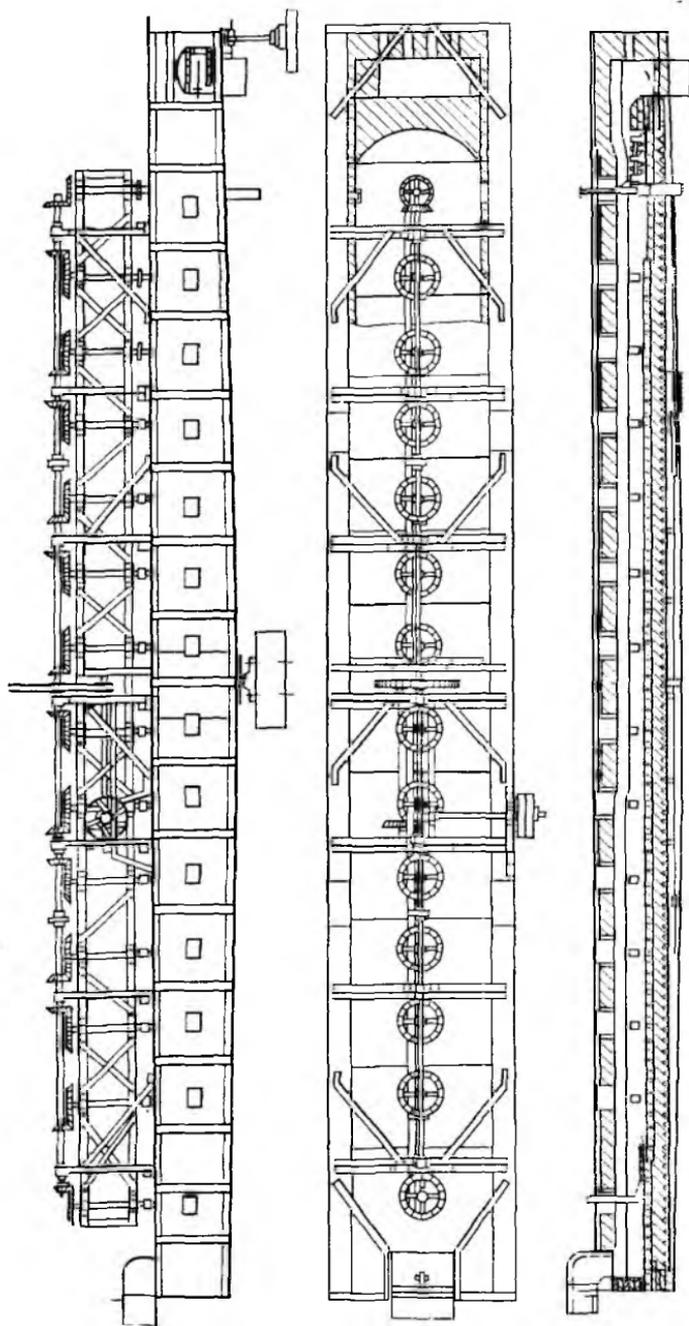


Рис. 115. Наклоняющаяся печь Эдвардса

Недостатки подового обжига послужили толчком к разработке обжига в кипящем слое. Последний обычно проводят в две стадии, хотя иногда применяют более простой, но менее совершенный одностадийный обжиг.

На рис 116 изображена схема установки для двухстадийного обжига сульфидного концентрата в кипящем слое. Флотационный концентрат в виде пульпы с содержанием твердого 70—80 % поступает в печь первой стадии обжига, где при ограниченном количестве воздуха мышьяк

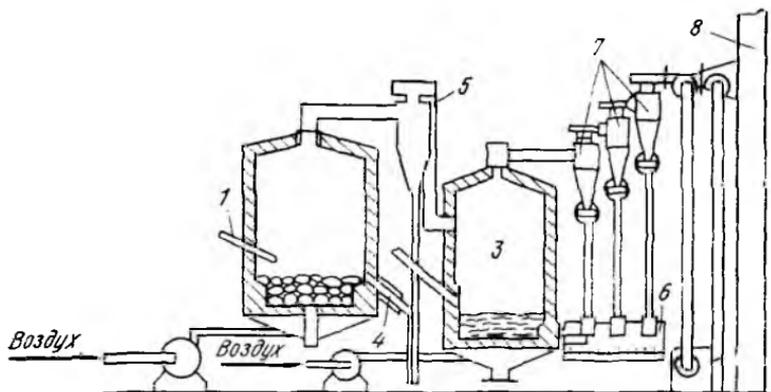


Рис. 116. Установка для двухстадийного обжига флотационного концентрата в кипящем слое (рудник Кэмпбелл, Канада):

1 — загрузочная труба; 2 — печь для I стадии обжига; 3 — печь для II стадии обжига; 4 — труба для разгрузки огарка; 5 — промежуточный циклон; 6 — чан для охлаждения водой огарка и пыли; 7 — циклон; 8 — дымовая труба

в виде As_2O_3 улетучивается. Огарок первой стадии через разгрузочную трубу поступает в печь второй стадии. Для лучшего перетекания материала в разгрузочной трубе установлено сопло для подачи сжатого воздуха. Газы из печи первой стадии поступают в промежуточный циклон и далее в надслоевое пространство печи второй стадии. Пыль из циклона также разгружается в печь второй стадии. Газы, выходящие из печи второй стадии, проходят циклоны и через дымовую трубу выбрасываются в атмосферу. Огарок и пыль из циклонов второй стадии охлаждают водой в специальном чане и направляют на цианирование.

Оптимальная температура обжига зависит от химического и минералогического состава обжигаемого концентрата, для большинства концентратов она находится в пределах от 500 до 700 °С. Для проведения процесса в автоматическом режиме содержание серы в обжигаемом материале

не должно быть меньше 16—20 %. При более высоком содержании возникает необходимость отвода избыточного тепла. На практике это осуществляют, подавая дополнительное количество воды либо в питание печи, либо непосредственно в кипящий слой.

Обжиг концентратов в печах кипящего слоя сопровождается большим уносом пыли (40—50 % исходного материала). Поэтому тщательная очистка газов от пыли — одна из центральных проблем. Применение одних циклонов не дает необходимой степени очистки, поэтому систему пылеулавливания дополняют электрофильтрами. На современных предприятиях обязательной является также очистка газов от токсичного триоксида мышьяка. С этой целью очищенные от пыли газы охлаждают и пропускают через мешочные фильтры, где задерживаются тонкие частицы сконденсированного триоксида мышьяка. После очистки от пыли и мышьяка газы печей кипящего слоя могут быть использованы для производства серной кислоты.

Огарки, получаемые в результате обжига пиритно-арсенипиритных концентратов в печах кипящего слоя, содержат 1—1,5 % As и столько же серы. Цианированием их удается извлечь 90—95 % содержащегося в них золота.

По сравнению с подовыми печи кипящего слоя — весьма эффективные аппараты для обжига золотосодержащих концентратов. Основными их достоинствами являются большая удельная производительность [около 5 т/(м² сут)] и более высокое качество огарков, получаемое в результате точного регулирования режима обжига.

Рассмотренный метод переработки сульфидных концентратов окислительным обжигом с последующим цианированием огарка имеет известные недостатки. Главный из них — повышенные потери золота с хвостами цианирования. Несмотря на все принимаемые меры, окислительный обжиг неизбежно сопровождается частичным спеканием материала и образованием на поверхности золотин пленок из легкоплавких соединений. В результате этого некоторое количество золота оказывается недоступным действию цианистых растворов, поэтому хвосты цианирования огарков имеют повышенное содержание золота (обычно 5—10 г/т). Кроме того, 2—3 % Au теряется с мышьяковистыми пылями мешочных фильтров. Недостатком способа является также получение при обжиге высокотоксичного триоксида мышьяка, который пользуется ограниченным спросом и поэтому подлежит «захоронению» в подземных хранилищах, изолированных от действия грунтовых вод.

Плавка совместно с медными концентратами на медеплавильных заводах — другой распространенный способ переработки концентратов, содержащих тонкодисперсное золото. В процессе плавки золото коллектируется штейном. В результате последующих пирометаллургических операций (конвертирование, огневое рафинирование) и электролитического рафинирования анодной меди золото окисляется сконцентрированным в анодных шламах, откуда его извлекают специальными методами (см. гл. XVII). Для переработки концентратов, содержащих более 2 % As такой метод неприемлем, так как мышьяк нарушает технологию производства чистой катодной меди. Поэтому мышьяковистые концентраты перед отправкой на медеплавильный завод подвергают окислительному обжигу для удаления мышьяка. Окислительный обжиг применяют также при переработке безмышьяковистых пиритных концентратов с целью производства серной кислоты.

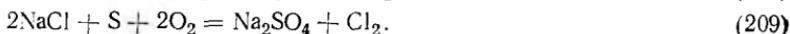
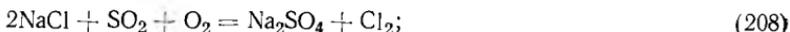
Переработку концентратов можно осуществлять также на свинцовых заводах совместно со свинцовыми концентратами. В этом случае золотосодержащие концентраты вводят в шихту агломерирующего обжига, и при последующей шахтной плавке свинцового агломерата благородные металлы коллектируются черновым свинцом. При рафинировании свинца золото и серебро переходят в серебристую пену, переработкой которой получают серебряно-золотой сплав (доре-металл). Последний отправляют на аффинаж.

Переработка золотосодержащих концентратов на медеплавильных и свинцовых заводах позволяет извлекать золото даже из таких упорных концентратов, применительно к которым окислительный обжиг с последующим цианированием огарка дает низкие технологические показатели. Недостатками этого способа являются повышенные расходы на перевозку и довольно значительные потери золота (до 7—10 %), связанные с транспортированием концентрата и многооперационностью медного и свинцового производства.

Стремление повысить извлечение золота привело к разработке ряда других способов переработки золотосодержащих сульфидных концентратов. К ним относятся окислительно-хлорирующий обжиг, хлоридовозгонка, автоклавное и бактериальное выщелачивание и некоторые другие.

Окислительно-хлорирующий обжиг проводят с целью вскрытия тонкодисперсного золота для последующего цианирования. Сущность его состоит в том, что обрабатываемый материал смешивают с 5—20 % хлористого натрия и обжигают в окислительной атмосфере при 500—600 °С. Образующиеся при обжиге сернистый газ и пары серы в присут-

ствии кислорода вступают в реакцию с хлоридом натрия, давая свободный хлор:



Обладая высокой химической активностью, хлор взаимодействует с сульфидами и оксидами железа, образуя хлориды FeCl_2 и FeCl_3 . Последние разлагаются кислородом воздуха:



Выделяющийся свободный хлор вновь вступает в реакцию и т. д. Такой механизм процесса, связанный с многократной диффузией газообразных продуктов через массу минерального зерна, является причиной образования пористого гематита Fe_2O_3 , структура которого благоприятна для доступа цианистых растворов даже к самым глубоким и тонким включениям золота. Благодаря этому при цианировании огарка окислительно-хлорирующего обжига извлечение золота в раствор выше по сравнению с цианированием огарка простого окислительного обжига. Если в исходном материале присутствуют цветные металлы, то в процессе окислительно-хлорирующего обжига они переходят в хлориды. Для извлечения их, а также отмывки воднорастворимых сульфата натрия, непрореагировавшего хлорида натрия и небольших количеств неразложившихся хлоридов железа, огарок перед цианированием следует выщелачивать водой или слабым раствором кислоты.

Как видно из приведенных выше реакций, необходимым условием для успешного проведения окислительно-хлорирующего обжига является присутствие в обжигаемом материале сульфидной серы. Во же время высокое содержание серы в исходном материале приводит к повышенному расходу хлористого натрия и тем самым снижает экономическую эффективность процесса. Поэтому высокосернистые материалы перед окислительно-хлорирующим обжигом целесообразно подвергать простому окислительному обжигу с получением огарков, содержащих 3—5 % S.

Хлоридовозгонка, предложенная Б. Н. Лебедевым, так же как и окислительно-хлорирующий обжиг, заключается в том, что золотосодержащий продукт смешивают с хлористым натрием (или кальцием) и обжигают в окислительной атмосфере. Однако в отличие от окислительно-хлорирующего обжига, являющегося лишь подготовительной операцией к цианированию, хлоридовозгонка предусматривает полный перевод металлического золота в летучий хлорид AuCl и последующее улавливание его из газов в виде продукта, весьма концентрированного по металлу. Такой эффект достигается лишь при высокой температуре, примерно 900—1100 °С. Образующийся по реакциям (208) и (209) хлор вступает во взаимодействие с золотом, давая летучий AuCl :



Как показали исследования М. Н. Зырянова, в присутствии породообразующих минералов образование AuCl возможно и без участия сернистых соединений



Одновременно с золотом хлорируются и переходят в газовую фазу серебро и цветные металлы. Хлоридовозгонка может осуществляться в трубчатых вращающихся печах, шахтных печах (после окомкования материала), печах кипящего слоя.

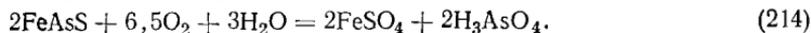
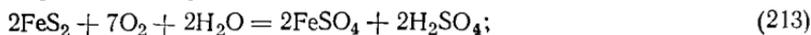
Во избежание спекания сульфидных концентратов при высоких температурах и для уменьшения расхода NaCl хлоридовозгонке следует подвергать предварительно обожженные материалы, содержащие 2—5 % S. Меньшее содержание серы нежелательно вследствие снижения извлечения золота. Оптимальный расход NaCl составляет 10—15 % массы исходного материала. При недостатке NaCl золото и сопутствующие ему элементы хлорируются неполностью и частично теряются с огарком; избыток NaCl приводит к оплавлению и укрупнению частиц огарка, что также ухудшает извлечение металла. При соблюдении этих условий в возгоны переходит, %: 99 Au, 98 Ag, 96 Cu, 90 Zn. Содержание золота в огарках не превышает 2 г/т.

Переработка возгонов заключается в выщелачивании их водой с переводом в раствор хлористых солей мышьяка, железа, меди, свинца, цинка, а также сульфата и хлорида натрия. Золото при этом восстанавливается до металла и вместе с хлоридом серебра остается в нерастворимом остатке. Суммарное содержание драгоценных металлов в остатке после водного выщелачивания составляет несколько процентов, что позволяет непосредственно плавить его на черновой металл. Раствор хлоридов можно использовать для извлечения цветных металлов.

Процесс хлоридовозгонки весьма универсален, его можно использовать для извлечения золота из концентратов практически любого состава. Важное достоинство этого процесса — возможность комплексной переработки концентратов с извлечением из них не только золота и серебра, но и сопутствующих цветных металлов. К недостаткам хлоридовозгонки следует отнести сложность аппаратного оформления высокотемпературного обжига и улавливания возгонов. Поэтому хлоридовозгонку пока еще не применяют в золотодобывающей промышленности.

Автоклавное выщелачивание сульфидных золотосодержащих концентратов является гидрометаллургическим методом вскрытия тонкодисперсного золота. Как показали исследования И. Н. Масленицкого, И. Н. Плаксына, С. В. Хрящева и др., автоклавное окисление золотосодержащих сульфидов успешно протекает как в кислой, так и щелочной средах. Приемлемая скорость окисления достигается при 120—180 °C и давлении кислорода 0,2—1,0 МПа. Продолжительность процесса при этих условиях не превышает 2—4 ч. Вскрытое золото полностью остается в нерастворимом остатке.

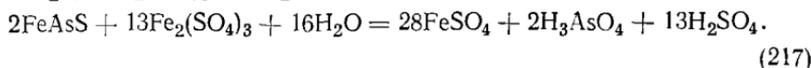
При выщелачивании в кислой среде окисление пирита и арсенипирита протекает по реакциям:



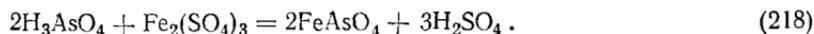
Ионы Fe^{2+} окисляются кислородом до Fe^{3+} :



Последние, будучи сильным окислителем, также принимают участие в окислении сульфидов:



Перешедший в раствор мышьяк осаждается в виде малорастворимого арсената железа:



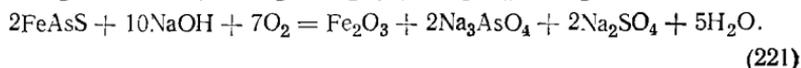
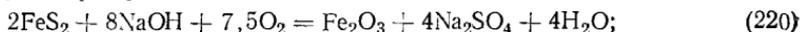
Полнота осаждения мышьяка тем выше, чем выше концентрация ионов Fe^{3+} и чем меньше кислотность раствора. Ионы Fe^{3+} частично подвергаются гидролизу:



Степень гидролиза возрастает с повышением температуры выщелачивания и уменьшением кислотности раствора.

В результате протекания этих реакций большая часть железа и практически вся сера переходят в раствор, основная масса мышьяка остается в нерастворимом остатке. Последний состоит из компонентов пустой породы, оксида и арсена железа. После отделения от жидкой фазы и промывки он представляет собой благоприятный продукт для извлечения золота цианированием.

При выщелачивании в щелочной среде характер протекающих реакций иной. В этом случае все железо остается в нерастворимом остатке а в раствор переходит не только сера, но и весь мышьяк:



Последующее цианирование автоклавного остатка дает весьма высокое извлечение золота. Однако из-за большого расхода щелочи и сложности ее регенерации щелочной процесс по своим технико-экономическим показателям уступает кислоте.

Как показывают исследования, по сравнению с окислительным обжигом автоклавное выщелачивание обеспечивает более глубокое вскрытие золота. Это объясняется тем, что при автоклавном выщелачивании вскрываемое золото остается свободным, тогда как при окислительном обжиге оно частично покрывается пленками легкоплавких соединений. Поэтому извлечение золота при цианировании автоклавных остатков выше (до 96—98 %), чем при цианировании обгарков. Помимо этого, применение автоклавного метода вскрытия исключает механические потери золота с триоксидом мышьяка, устраняет необходимость сооружения сложных пылеулавливающих систем, значительно улучшает условия труда обслуживающего персонала. В настоящее время метод автоклавного выщелачивания еще не применяют в практике золотоизвлекательной промышленности, главным образом из-за относительно высокой стоимости автоклавов и значительных затрат на получение сжатого кислорода.

Бактериальное выщелачивание сульфидных золотосодержащих концентратов также является гидрометаллургическим методом вскрытия тонкодисперсного золота. Подобно автоклавному выщелачиванию, оно заключается в окислении золотосодержащих сульфидов с помощью кислорода. Однако приемлемая скорость окисления достигается в этом случае не за счет применения повышенных температур и давлений кислорода, а введением в пульпу микроорганизмов (бактерий), содержащих ферменты, являющиеся биокатализаторами окислительных процессов. Выделяющаяся при окислении энергию бактерии используют для своей жизнедеятельности.

Для окисления пирита и арсенипирита наиболее пригодны тионовые железобактерии (*Thiobacillus ferrooxidans*), способные окислять сульфиды, сульфат закиси железа, элементарную серу, тиосульфат и другие ненасыщенные соединения серы. Механизм окисления сульфидов при бактериальном выщелачивании сложен. Считают, что участие тионовых железобактерий в окислении сульфидов может быть прямым и косвенным. В первом случае, бактерии, закрепляясь на поверхности сульфида,

принимают непосредственное участие в окислительном процессе, выполняя функцию переносчика электронов от сульфида к кислороду. Химизм протекающих при этом процессов описывается реакциями (213) и (214). В качестве промежуточного продукта окисления образуется элементарная сера. В присутствии бактерий она окисляется затем кислородом до серной кислоты. Во втором случае роль бактерий состоит в ускорении процесса окисления сульфата закиси железа до сульфата оксида по реакции (215). При обычных температурах и давлениях кислорода этот процесс в отсутствие бактерий идет очень медленно. Образующийся сульфат оксида вступает в химическое (без участия бактерий) взаимодействие с сульфидами, окисляя их до сульфатов по реакциям, подобным реакциям (216) и (217). Скорость этих реакций достаточно высока. Таким образом косвенное участие бактерий в окислении сульфидов состоит в регенерации сульфата оксида железа. По данным С. И. Полькина с сотрудниками основное значение имеет прямой механизм.

Бактериальное выщелачивание ведут в условиях, благоприятных для жизнедеятельности бактерий (аэрация пульпы воздухом, температура 28—35 °С, рН 1,7—2,4). Продолжительность процесса составляет 90—120 ч. Твердый остаток, содержащий вскрытое золото, отделяют от жидкой фазы, промывают и подвергают цианированию. Бактериальное выщелачивание идет при обычных температурах и давлениях, что выгодно отличает его от автоклавной технологии. Результаты исследований, проведенных под руководством С. И. Полькина, свидетельствуют о перспективности этого направления. В настоящее время процесс находится в стадии лабораторных и укрупненных испытаний.

§ 4. Медистые руды

Медистые руды — довольно распространенный тип золото-содержащих руд. Присутствие минералов меди сильно осложняет процесс цианирования, повышая расход цианида и снижая извлечение золота. Однако при выборе технологической схемы переработки медистой золотосодержащей руды следует учитывать также и то, что в определенных случаях попутное извлечение меди может представлять практический интерес.

В состав золотых руд медь может входить как в виде сульфидных, так и в виде окисленных минералов. Если основная масса меди в руде присутствует в форме сульфидных минералов (халькопирит, борнит, халькозин и др.), то наиболее простым рациональным способом обработки такой руды является флотационное обогащение. В результате флотации получают золото-медный концентрат, который отправляют на медеплавильный завод. Хвосты флотации в зависимости от содержания в них золота цианируют или направляют в отвал. Такую схему переработки медистых руд широко применяют на отечественных и зарубежных предприятиях.

Более сложной задачей является переработка окисленных или смешанных окисленно-сульфидных медистых руд.

В этих рудах медь полностью или частично находится в виде труднофлотируемых окисленных минералов (малахит, азурит, хризоколла и др.). Но и для таких руд наиболее рационально применение флотации. Тщательный подбор реагентного режима и применение развитых флотационных схем обычно позволяет извлечь золото и медь во флотационный концентрат с удовлетворительными технологическими показателями. Золото-медный концентрат перерабатывают на медеплавильных заводах.

В тех случаях, когда флотационное обогащение окисленных медистых руд не дает удовлетворительных результатов, целесообразной может оказаться гидрометаллургическая технология их переработки. Сущность ее заключается в том, что медь выщелачивают из руды разбавленным раствором серной кислоты, а затем осаждают из раствора тем или иным способом (цементацией железным скрапом, электролизом с нерастворимыми анодами и др.); хвосты выщелачивания цианируют для извлечения золота. Если в руде содержится значительное количество основных минералов (кальцит, доломит), активно взаимодействующих с серной кислотой, то расход последней чрезвычайно возрастает. В этом случае выщелачивание меди целесообразно осуществлять аммиачно-карбонатными растворами.

Из других способов комплексной переработки медистых руд заслуживает внимания метод, основанный на комбинации гидрометаллургического и флотационного процессов. В основу его положен принцип, предложенный В. Я. Мостовичем. Руду после дробления и измельчения выщелачивают серной кислотой для растворения окисленных минералов меди. В полученную пульпу вводят губчатое железо. В результате цементации, протекающей непосредственно в пульпе, образуется металлическая медь, которую затем флотируют совместно с золотом и с присутствующими в руде сульфидными минералами в золото-медный концентрат. Хвосты флотации цианируют или направляют в отвал. Преимуществом этого способа является то, что в золото-медный концентрат извлекается как окисленная, так и сульфидная медь. Поэтому наибольший интерес такая технология представляет для обработки смешанных окисленно-сульфидных медно-золотых руд.

Рассмотренные схемы переработки медистых золотосодержащих руд предусматривают извлечение из них как золота, так и меди. Однако в тех случаях, когда содержание меди в руде невелико и стоимость извлекаемой меди не компенсирует дополнительных затрат на ее извлечение, при-

бегают к иным, более дешевым способам, предусматривающим извлечение только золота и позволяющим устранить или хотя бы уменьшить вредное влияние меди при цианировании.

Один из таких способов, уже упоминавшийся выше, состоит в цианировании медистых золотосодержащих руд растворами с относительно низкой концентрацией цианида (0,01—0,02 %).

Этот способ основан на резком уменьшении скорости взаимодействия медных минералов с цианистыми растворами с понижением концентрации цианида. Для поддержания достаточной концентрации растворов во время цианирования их необходимо периодически подкреплять цианидом. В ряде случаев этим способом удается достаточно полно перевести золото в раствор, удерживая расход цианида в допустимых пределах. Основная масса меди остается при этом в хвостах цианирования. Сократить расход цианида при цианировании медистых руд можно также регенерацией цианида, как это было описано выше (см. гл. XI, § 4).

§ 5. Сурьмянистые руды

Сурьмянистые руды — трудный объект для цианирования. Минералы сурьмы, взаимодействуя со щелочными цианистыми растворами, резко снижают извлечение золота и приводят к повышенному расходу реагентов (см. гл. VIII).

При невысоком содержании сурьмы и отсутствии в исходном материале тонкодисперсного золота, невоскрываемого при измельчении, высокое извлечение золота иногда удается получить непосредственным цианированием сурьмянистых руд. Однако в этом случае необходимо тщательно выдерживать специальный режим выщелачивания, обеспечивающий низкий расход реагентов и достаточную скорость растворения золота.

Как было отмечено, способы непосредственного цианирования сурьмянистых руд заключаются в применении растворов с пониженной концентрацией защитной щелочи (ниже 0,02 %) и цианида, а также добавкой растворимых свинцовых солей или глета.

По данным С. Б. Леонова и Н. Ф. Хаброва, растворимые соединения сурьмы способны сорбироваться из цианистых растворов некоторыми веществами, например гидроксидами железа. При достаточной концентрации этих веществ в обрабатываемой руде отрицательное влияние сурьмы на процесс цианирования сказывается значительно меньше. Известны примеры, когда благоприятный минералогический

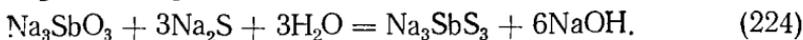
состав руды позволяет применять к ней непосредственное цианирование, даже при содержании 2—3 % Sb.

Однако в большинстве случаев цианирование золото-сурьмянистых руд, даже с соблюдением специальных мер, возможно лишь при небольшом содержании сурьмы (обычно не выше 0,5 %).

При содержании сурьмы, не допускающем прямого цианирования, ее отделяют флотацией. В концентрат переходят антимонит, а также другие сульфиды и часть золота. Если по содержанию сурьмы получаемый концентрат не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к сурьмяным концентратам, то его отправляют на медеплавильный завод для извлечения только золота. Из хвостов флотации золото доизвлекают цианированием.

В некоторых случаях содержание сурьмы в руде бывает настолько велико, что стоимость ее соизмерима со стоимостью золота, или даже превосходит ее. Технологические схемы переработки таких руд предусматривают извлечение обоих металлов. Обычно руды подобного типа подвергают флотации с выделением богатого сурьмяного концентрата (50—60 % Sb), в котором концентрируется преимущественно антимонит и некоторое количество золота, и золото-сульфидного концентрата с относительно небольшим содержанием сурьмы. Сурьмяный концентрат подвергают специальной металлургической переработке с целью извлечения сурьмы; золото при этом выдают в виде побочного богатого продукта. Золото-сульфидный концентрат можно перерабатывать различными способами, зависящими от его вещественного состава. Так, при высоком содержании арсенопирита и присутствии в нем тонковкрапленного золота концентрат обжигают и огарок цианируют. При небольшом содержании мышьяка золото-сульфидный концентрат совместно с сурьмяным отправляют на специальный металлургический завод, где из него доизвлекают сурьму, а золото выдают в виде богатого продукта.

Из других способов переработки сурьмянистых золото-содержащих материалов следует отметить гидрометаллургическое удаление сурьмы с помощью горячих щелочных растворов сернистого натрия. При выщелачивании сурьма переходит в раствор в форме тиосоли:



Из раствора сурьму осаждают электролизом с нерастворимыми анодами. Остаток после выщелачивания промывают и цианируют. Если в нем присутствуют пирит или арсениопирит, содержащие тонкодисперсное золото, то предварительно проводят окислительный обжиг. Возможна также переработка остатка на медеплавильном заводе.

§ 6. Углистые руды

Золотосодержащие руды нередко содержат углистое вещество, обладающее значительной сорбционной активностью по отношению к золотоцианистому комплексу. Это создает существенные трудности при переработке таких руд. При цианировании углистых руд наряду с процессом перехода золота в раствор идет обратный процесс сорбции золота углистым веществом. Вследствие этого потери золота с отвальными хвостами могут достигать значительных величин.

Сорбционная способность углистых веществ может проявляться в различной степени. В некоторых рудах углистые вещества обладают высокой осадительной способностью и сильно осложняют процесс цианирования. Но есть и такие руды, в которых активность углистых компонентов выражена значительно слабее или вообще заметно не проявляется. Поэтому присутствие углистых веществ в золотосодержащей руде еще не дает оснований считать ее упорной. Упорность руд данного типа может быть установлена только технологическими испытаниями. Следует заметить, что выделение углистого вещества флотацией обычно не дает положительных результатов, во флотоконцентрат наряду с углеродистыми компонентами переходят также наиболее легко флоатируемые частицы самородного золота.

При невысоком содержании углерода и его незначительной сорбционной активности удовлетворительное извлечение золота из углистых руд можно достичь непосредственным цианированием, проводимым, однако, с соблюдением специальных условий.

При цианировании углистых руд кинетика перехода благородных металлов в раствор (рис. 117, кривая 1) определяется соотношением скоростей двух противоположных процессов — растворения и сорбции. Поскольку скорость сорбции прямо пропорциональна концентрации благородных металлов, то в начальный момент цианирования, когда концентрация золота в растворе невелика, скорость растворения значительно превосходит скорость сорбции, и концентрация металла в растворе возрастает (см. рис.

117, восходящая ветвь кривой). По мере протекания процесса цианирования скорость растворения золота уменьшается, а концентрация его в растворе растет; соответственно увеличивается скорость сорбции. В определенный момент времени скорости обоих процессов становятся равными. Этому состоянию соответствует максимум на кинетической кривой. При дальнейшем цианировании руды концентрация золота и его извлечение в раствор начинают снижаться, так как скорость сорбции превышает скорость растворения (нисходящая ветвь кривой). Таким образом, максимальному извлечению золота при цианировании углистых руд соответствует вполне определенная продолжительность выщелачивания. В рассматриваемом случае она составляет 35—40 ч.

Помимо концентрации золота в цианистом растворе, скорость сорбции зависит также от величины поверхности углистого вещества. Поэтому при цианировании углистых руд следует поддерживать оптимальную степень измельчения материала. На рис. 117 показана кинетика перехода золота в раствор при цианировании углистой руды различной крупности. При грубом измельчении руды до —4 мм (рис. 117, кривая 1) происходит недостаточно полное вскрытие золота и, как следствие, низкая скорость цианирования и пониженное извлечение золота в раствор. Напротив, измельчение до крупности — 0,074 мм (рис. 117, кривая 3) чрезмерно, так как сильная адсорбция золота наблюдается уже в начальный период цианирования. Очевидно, что оптимальная степень измельчения в рассматриваемом случае соответствует крупности материала — 0,83 мм (рис. 117, кривая 2).

Таким образом, один из приемов непосредственного цианирования углистых руд заключается в проведении обычного цианистого процесса, но с соблюдением оптимальных степени измельчения и продолжительности контакта руды с цианистым раствором.

Другой прием непосредственного цианирования заключается в проведении выщелачивания в несколько последовательных стадий небольшой продолжительности с обновлением (сменой) растворов на каждой стадии. Этот прием основан на том, что сорбция золота уменьшается с пони-

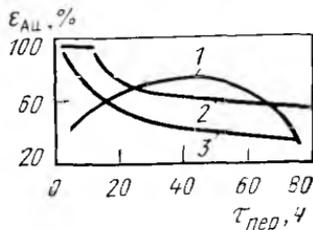


Рис. 117. Кинетика цианирования углистой руды, измельченной до различной крупности при различной продолжительности перемешивания $\tau_{\text{пер}}$

жением его концентрации в растворе. Смена растворов позволяет поддерживать концентрацию металла на относительно низком уровне, что уменьшает скорость сорбции и сокращает потери золота с хвостами цианирования.

Адсорбционная способность углистых веществ, входящих в состав золотых руд, может быть несколько снижена предварительной обработкой руды флотационными маслами, керосином, продуктами перегонки каменного угля и некоторыми другими реагентами. В результате такой обработки на поверхности углистых минералов образуется пленка, препятствующая контакту угля с золотосодержащим раствором. Однако эффективность такого приема невелика, и в настоящее время его применяют редко.

Определенный интерес представляет цианирование углистых руд с применением водорастворимых органических нитрилов (органических цианидов), в частности, α -гидроксинитрилов, малононитрила (нитрила малоновой кислоты) и др. Эти соединения содержат в своем составе нитрильную группу CN, которая, очевидно, и играет основную роль в процессе растворения золота, связывая его в комплексный анион типа $[Au(RCN)_2]^-$, подобно тому, как это происходит при обычном цианировании. Как показывают исследования, применение соединений этого типа для цианирования углистых руд повышает извлечение золота за счет уменьшения его сорбции углистым веществом. Последнее обусловлено, по-видимому, тем, что размер образующихся комплексных анионов золота превышает размер микропор углистого вещества. Возможности практического использования органических нитрилов для цианирования углистых руд окончательно не установлены.

Наиболее эффективным способом цианирования углистых руд и концентратов является сорбционное выщелачивание. При введении ионита в цианируемую пульпу золотоцианистый комплекс интенсивно сорбируется смолой, поэтому концентрация золота в жидкой фазе пульпы в течение всего процесса сохраняется на низком уровне, и сорбция золота углистым веществом ослабляется.

На рис. 118 показана кинетика извлечения золота из углистого флотоконцентрата при обычном цианировании и сорбционном выщелачивании. Видно, что введение ионита в пульпу резко подавляет сорбцию золота углистым веществом и, соответственно, повышает извлечение золота. Технология сорбционного выщелачивания углистого сырья имеет свои особенности. Главными из них являются исключение операций предварительного цианирования и проведение

сорбционного выщелачивания при повышенной (до 3—4 %) концентрации ионита в пульпе. Оба эти приема максимально уменьшают концентрацию золота в жидкой фазе цианируемой пульпы и тем самым подавляют сорбцию золота углистым веществом. Опыт отечественной золотодобывающей промышленности показывает, что по сравнению с обычным цианированием сорбционная технология повышает извлечение золота из углистого сырья на 15—20 %.

Нередко встречаются углистые руды, золото в которых частично или полностью тонко вкраплено в сульфидные минералы, преимущественно в пирит и арсенопирит. Такие руды, как правило, обогащают флотационным методом. При этом в концентрат переводят углистое вещество, золотосодержащие сульфиды и значительную часть свободного золота. Для вскрытия тонкодисперсного золота и выжигания углерода концентрат подвергают двухстадийному окислительно-обжигу; полученный огарок цианируют. Возможна также переработка концентрата на медеплавильных или свинцовых заводах. Хвосты флотации, если в них остается заметное количество свободного золота, подвергают цианированию.

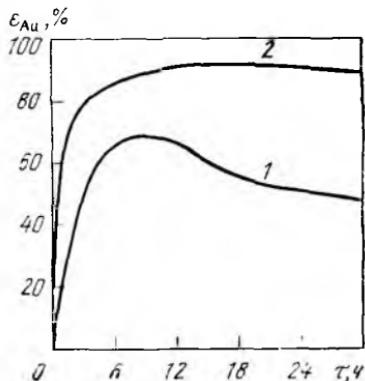


Рис. 118. Кинетика цианирования углистого флотоконцентрата (по данным Ласкорина, Вялкова, Добросокина, 1980 г.):

1 — простое цианирование (без ионита); 2 — сорбционное выщелачивание (концентрация анионита АМ—2Б в пульпе 2 %)

§ 7. Глинистые руды

Причина упорности глинистых руд — присутствие в них значительных количеств тончайших минеральных зерен (шламов). Технологические трудности цианирования руд этого типа заключаются в пониженном извлечении золота в раствор, значительных потерях неотмытого металла, плохой сгущаемости и фильтруемости пульп.

Тонкодисперсные частицы глинистых минералов, имея большую удельную поверхность, обладают заметной адсорбционной способностью по отношению к растворенному золоту и свободному цианиду. Это приводит к снижению извлечения золота в раствор и увеличению расхода цианида.

Как показали исследования И. К. Скобеева, коагуляция глинистых пульп под действием извести нередко сопровождается их структурированием, т.е. сцеплением отдельных образующихся при коагуляции хлопьевидных агрегатов частиц как бы в единый минеральный каркас — сплошную сетчатую структуру. Структурированные пульпы обладают некоторой механической прочностью, упругостью, структурной вязкостью и пластичностью, т.е. проявляют одновременно свойства жидкости и твердого тела. Сетчатая структура пульп разрушается при механическом воздействии (энергичное перемешивание, встряхивание и т.д.), но после прекращения воздействия вновь восстанавливается.

Структурирование пульп приводит к замедлению растворения золота. Это обусловлено низкой скоростью диффузии ионов цианида и молекул растворенного кислорода в иммобилизованном сетчатой структурой растворе. Структурированные пульпы плохо сгущаются и фильтруются, продукты обезвоживания (сгущенные продукты, кеки фильтрования) содержат значительные количества влаги, что затрудняет отмывку растворенного золота и вызывает дополнительные потери металла. Следует отметить, что структурирование пульп и связанные с ним осложнения характерны не только для глинистых, но и для некоторых других типов руд, содержащих значительные количества шламов. В частности, аналогичные явления отмечены при цианировании пульп с повышенным содержанием тонкодисперсных частиц пирротина, пирита, марказита и других минералов.

В тех случаях, когда частицы рудных шламов не содержат включений золота, наиболее простым и эффективным методом переработки глинистых руд является выделение шламов из руды в виде отвального продукта. В качестве обесшламливающих аппаратов обычно используют гидроциклоны. Отделение шламов перед направлением руды на цианирование не только устраняет перечисленные выше трудности, но и позволяет значительно обогатить руду и сократить количество цианируемого материала.

Если содержание золота в шламистых фракциях руды значительно, и выделить их в виде отвального продукта невозможно, то руду цианируют без отделения шламов. Технологический режим выщелачивания должен предусматривать при этом интенсивное перемешивание и аэрацию пульпы и ее подкрепление свежими цианистыми растворами. Эти условия способствуют разрушению сетчатых структур и ускоряют растворение золота. Цикл цианирования не дол-

жен быть затянутым, так как излишняя продолжительность выщелачивания не только бесполезна, но и вредна из-за повышенных потерь золота за счет сорбции его хвостами цианирования.

Руду следует измельчать в цианистом растворе, так как это значительно сокращает необходимую продолжительность перемешивания и предотвращает ошламование поверхности металлических золотин.

При фильтровании глинистых руд часто наблюдается заметное дорастворение золота, не выщелоченного при перемешивании пульпы. Это связано с разрушением сетчатой структуры пульпы в процессе фильтрования. Поэтому для повышения извлечения золота в некоторых случаях может оказаться целесообразным проведение фильтрования в две стадии с промежуточной репульпацией кека цианистым раствором.

Перечисленные методы не устраняют всех трудностей цианирования глинистых руд. Наиболее рациональным способом переработки этих руд в настоящее время является сорбционное выщелачивание. На рис. 119 показана кинетика извлечения золота из глинистой руды при простом цианировании и сорбционном выщелачивании (по данным Б. Н. Ласкорина, В. И. Вялкова, В. В. Доброскокина, 1980 г.). Видно, что введение ионита в пульпу ускоряет процесс и значительно повышает извлечение золота. Механизм положительного действия ионита такой же, как и в рассмотренном выше случае сорбционного выщелачивания углистых материалов.

Сорбционная активность глинистых веществ ниже, чем углистых, поэтому сорбционное выщелачивание глинистых руд проводят при умеренной концентрации ионита в пульпе (около 2%). Повышение извлечения золота достигается не только подавлением сорбционной активности глинистых веществ, но и в результате устранения несовершенной операции отмывки растворенного золота. Общий прирост извлечения золота может достигать 5% и более. Это обстоятельство наряду с устранением малопродуктивной и энергоемкой операции фильтрования цианистых пульп делает сорбционную технологию наиболее эффективным методом переработки глинистых руд.

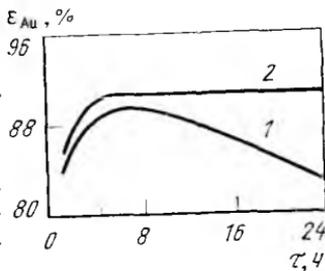


Рис. 119. Кинетика цианирования глинистой руды:

1 — простое цианирование (без ионита); 2 — сорбционное выщелачивание (концентрация анионита АМ—2Б в пульпе 1%)

§ 8. Феррозолотые руды

Руды этого типа образовались в результате окисления верхней части сульфидных месторождений. Основная причина упорности феррозолотых руд — это содержание в них значительного количества плотных оксидов и гидроксидов железа (гетит, лимонит, магнетит и др.), с которыми ассоциирована определенная часть присутствующего в руде золота. Связь золота с этими минералами может быть различной. В одних случаях окисленные соединения железа покрывают поверхность золотинок плотными пленками («ржавое» золото), затрудняя доступ цианистых растворов к поверхности металла; в других золото образует тонкую вкрапленность в зернах гетита и лимонита и не может быть вскрыто измельчением.

Наиболее эффективно подготавливать такие руды к цианированию термической обработкой (прокалкой) при относительно невысоких температурах (300 — 350 °С). При нагревании руды разлагаются гидроксиды железа: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + n\text{H}_2\text{O}$. В результате удаления кристаллизационной воды из плотных зерен лимонита или гетита образуются сравнительно пористые зерна гематита, не препятствующие растворению золота. Термическую обработку можно осуществлять в печах различного типа, в частности трубчатых вращающихся печах.

§ 9. Гравитационные концентраты

Гравитационные концентраты, получаемые на ЗИФ, представляют собой зернистый материал, состоящий из крупных частиц кварца, сульфидов, сростков сульфидов с кварцем, железного скрапа и т. д. Состав концентрата и характер золота в нем зависят от вещественного состава руды.

Концентраты, получаемые из наиболее распространенных малосульфидных руд, содержат, главным образом, кварц и сульфиды (пирит, арсенопирит). Золото в этих концентратах, в основном, свободное, в меньшей степени — в сростках. Доля тонкодисперсного золота обычно невелика.

Гравитационные концентраты, получаемые из сульфидных руд, состоят преимущественно из сульфидов. Количество тонкодисперсного золота в этих концентратах может достигать значительных величин.

Как уже указывалось, одним из методов переработки гравитационных концентратов является амальгамация. Однако этот метод позволяет извлекать из концентратов только относительно крупное свободное золото. Золото, имеющее покровные образования («ржавое» и в «рубашке»), а также тонкодисперсное золото амальгамацией не извлекается. В хвостах амальгамации остается также значительная часть низкопробного золота и золота в сростках. Поэтому извлечение золота при амальгамации гравитационных концентратов составляет обычно 70—80 %, а иногда снижается до 50 %.

Для доизвлечения золота из хвостов амальгамации часто применяют цианирование. С этой целью хвосты амальгамации после соответствующего доизмельчения направляют в общий цикл цианирования. Однако этот прием позволяет доизвлечь лишь часть золота и не решает полностью задачи. Таким образом, концентраты, полученные при гравитационном обогащении золотосодержащих руд во многих случаях относятся к категории упорных.

В отечественной практике такие концентраты обычно подвергают плавке на пирометаллургических заводах. Недостатками этого способа являются значительная стоимость перевозки и неизбежные механические потери золота при транспортировании и плавке концентрата. В связи с этим предложен ряд методов, позволяющих организовать переработку концентратов непосредственно на золотоизвлекательном предприятии.

Один из них заключается в плавке концентрата на веркблей¹ с предварительным окислительным обжигом. Для сокращения количества материала, подлежащего плавке, концентрат целесообразно перечистить с получением обогащенного золотом продукта, так называемой «золотой головки». Содержание золота в перечищенном концентрате может достигать нескольких килограммов на 1 т материала. Для предотвращения образования при плавке штейна перечищенный концентрат подвергают окислительному обжигу с переводом серы, мышьяка и сурьмы в газовую фазу.

Огарок плавят на железонатриевый шлак, главными составляющими которого являются FeO , SiO_2 и Na_2O . По данным В. Г. Агеенкова и Я. Я. Михина, оптимальный по составу шлак содержит, %: 24,5 Fe, 32 SiO_2 , 23—33 Na_2O , 10 CaO. Такой шлак позволяет вести плавку при 1000—1200 °С, обеспечивает хорошее коллектирование благородных металлов свинцом и предупреждает образование штейновой фазы.

Флюсами служат сода, стекло и бура, восстановителями — мука, крахмал или уголь. Для получения при плавке металлического свинца, коллектирующего благородные металлы, в состав шихты вводят глет в количестве 7—10 % массы огарка.

Подготовленную шихту плавят при 1050—1200 °С. При плавке глет восстанавливается до металлического свинца. Последний растворяет в себе золото и скапливается на дне ванны. По окончании плавки расплав разливают в излож-

¹ Золотосодержащий свинец.

ницы и после остывания отделяют шлак от веркблея. Веркблей купелируют с получением золотосеребряного сплава и глета. Золотосеребряный сплав отправляют на аффинажный завод, а глет используют как оборотный продукт для плавки новой порции огарка. Для доизвлечения золота из шлака последний измельчают и цианируют в общем цикле фабрики.

В качестве коллектора благородных металлов можно использовать не только свинец, но и медь. В этом случае в состав шихты вместо глета вводят оксид меди или металлическую медь. Так как переработка медного сплава на ЗИФ затруднительна, его отправляют на медеэлектролитный завод.

Основное преимущество переработки концентратов плавкой на веркблей или медный сплав — высокое извлечение золота (99,8—99,9 %).

При достаточно высоком содержании благородных металлов в концентрате плавку можно вести и без коллектора. В этом случае в результате плавки получают непосредственно сплав благородных металлов, который без дополнительной обработки можно отправлять на аффинажный завод.

Другой метод переработки гравитационных концентратов, также обеспечивающий высокое извлечение золота, состоит в окислительном обжиге концентрата с последующим хлорированием огарка газообразным хлором в растворе соляной кислоты. При хлорировании огарка золото переходит в раствор, откуда его осаждают сернистым газом, сульфатом закиси железа или другими методами.

Предварительный обжиг концентрата обеспечивает перевод сульфидов железа в гематит, который не взаимодействует с хлором. Благодаря этому сокращается расход реагентов, а также повышается извлечение золота и сокращается продолжительность хлорирования. Серебро из остатков хлорирования можно извлечь выщелачиванием цианистым раствором с последующим электролитическим осаждением серебра в виде металла. Достоинство этого метода — высокое извлечение золота (98—99 %) и получение его в виде чистого металла, в ряде случаев не требующего аффинажа.

§ 10. Комплексное использование золотосодержащих руд

По своему характеру золотосодержащие руды являются комплексным сырьем. Помимо золота и серебра, в них нередко присутствуют другие ценные компоненты: медь, сурьма, свинец, цинк, теллур, сера, уран,

вольфрам, молибден и др. Комплексное использование таких руд значительно повышает рентабельность их переработки, ведет к экономии минерального сырья, уменьшает загрязнение окружающей среды.

Некоторые примеры комплексного использования золотосодержащих руд были рассмотрены выше. Так, при переработке медистых золотосодержащих руд попутно получают медные концентраты, направляемые на медеплавильные заводы. Сурьмянистые золотосодержащие руды перерабатываются с извлечением из них не только золота и серебра, но и сурьмы. При переработке сульфидных руд, содержащих тонкодисперсное золото, сера может быть утилизирована в виде серной кислоты, получаемой из отходящих газов обжигового передела.

Для комплексного использования золотосодержащих руд особое значение приобретают процессы обогащения — флотация, гравитация, магнитная сепарация и др. Так, флотация бедных цветными металлами золотосодержащих руд позволяет извлечь из них медь, свинец, цинк в виде селективных концентратов с переработкой последних на соответствующих заводах. При выделении крупного золота методами гравитационного обогащения в получаемые гравитационные концентраты наряду с золотом переходят также и другие тяжелые минералы — сульфиды свинца и меди, шеелит, барит и т. д. Используя селективную флотацию, можно выделить из них ряд ценных компонентов в виде товарных концентратов. После флотационного отделения сульфидов из некоторых золотосодержащих руд могут быть получены магнетитовые (магнитной сепарацией) и гематитовые (флотацией) концентраты, являющиеся сырьем для черной металлургии.

Помимо металлов, золотосодержащие руды часто содержат также ценные компоненты как барит, полевые шпаты, слюды и др. Их извлечение может быть осуществлено флотационным методом. Получаемые полевощпатные концентраты после очистки магнитной и электрической сепарацией от оксидов железа пригодны для производства керамики и стекла; слюды (мусковит, биотит) необходимы в керамической, лакокрасочной, резиновой и других областях промышленности; барит ($BaSO_4$) широко применяется в качестве утяжелителя промывочных растворов при бурении скважин. Из хвостов золотозвлекательных предприятий можно получать кварцевые пески, пригодные для изготовления строительного камня и бетонов, для закладки подземных выработок и карьеров, строительства дамб и отсыпки дорог.

Глава XVII

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА ИЗ МЕДЕЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ШЛАМОВ

§ 1. Химический и вещественный состав шламов

Сульфидные медные руды, как правило, содержат некоторое количество золота и серебра. В процессе переработки этих руд основная масса благородных металлов концентрируется в анодных шламах, получаемых при электролитическом рафинировании меди.

Кроме золота и серебра, шламы содержат также значительные количества селена и теллура. Поэтому технологические схемы переработки анодных шламов предусматривают извлечение из них как благородных металлов, так и селена и теллура.

Выход анодных шламов зависит от чистоты анодной меди и составляет в среднем 0,4—1 % массы анодов. Химический состав шламов колеблется в широких пределах, %: 10—80 Cu, 1—45 Ag, 0,2—1,5 Au, 2—15 Se, 0,1—8 Te, 0,5—10 As, 0,2—15 Sb, 0,2—1 Bi, 1—25 Pb; 0,2—10 Ni, 0,2—2 Fe, 2—10 S, 0,5—15 SiO₂, 0,5—1,5 Al₂O₃.

Вещественный состав анодных шламов весьма сложен и зависит от состава анодной меди и условий ведения электролиза.

Основной компонент шламов — медь — присутствует в виде порошкообразного металла, образовавшегося при электролизе в результате превращения одновалентных ионов меди в двухвалентные: $2Cu^+ = Cu^{2+} + Cu$. Помимо этого, медь присутствует в шламе в виде частиц тонкого скрапа, сульфида Cu₂S и селенида Cu₂Se. В результате окисления шлама при хранении и кристаллизации неотмытого электролита часть меди находится в шламе в виде сульфата.

Благородные металлы присутствуют в виде селенидов и теллуридов [Ag₂Se, CuAgSe, Ag₂Te, (Au, Ag) Te₂], а также в металлическом состоянии. Часть серебра находится в шламе в виде AgCl.

Свинец представлен преимущественно сульфатом, а также арсенатами и антимонатами. Сульфат свинца образуется в процессе электролиза; арсенаты и антимонаты являются, по-видимому, компонентами шлаковых включений, входящих в анодный металл.

Никель в шламах присутствует в виде закиси, сульфата, а также в виде сложных соединений с медью и сурьмой, например 3Cu₂O · 4NiO · Sb₂O₅.

Мышьяк и сурьмы представлены соединениями типа As₂O₃ · Sb₂O₅ и As₂O₅ · Sb₂O₃. Эти соединения образуют так называемый «плавающий шлам», сильно осложняющий электролиз меди.

Все компоненты шлама можно разделить на две основные группы: первичные, имеющие тот же состав, что и в аноде, и вторичные, образовавшиеся непосредственно в процессе электролиза. К первой группе относятся, например, частицы анодного скрапа, сульфид меди Cu₂S, шлаковые включения и т. д.; ко второй — порошкообразная медь, бла-

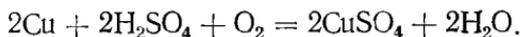
городные металлы, селениды и теллуриды меди, серебра и золота, мышьяковосурьмянистые соединения, сульфат свинца и т. д. Такое деление в значительной мере условно, так как механизм образования шламов до сих пор окончательно не установлен.

§ 2. Переработка шламов

Современные технологические схемы переработки медеэлектролитных шламов отличаются большим разнообразием. Однако все они включают следующие основные переделы:

- 1) обезмеживание шлама;
- 2) окисление халькогенидов термической обработкой;
- 3) получение товарных селена и теллура;
- 4) плавка обожженного шлама на золотой сплав.

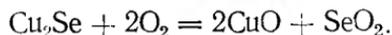
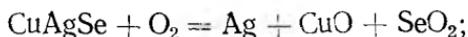
Обезмеживание шлама проводят с целью возможно более глубокого удаления меди, так как она вызывает серьезные осложнения при последующей плавке шлама на серебрянозолотой сплав. Крупную фракцию шлама (скрап), по составу близкую к анодной меди, отделяют классификацией и возвращают в плавку на аноды. Дальнейшее обезмеживание проводят обычно выщелачиванием меди разбавленной 10—15 %-ной H_2SO_4 . Растворение ведут при нагревании до 80—90 °С и интенсивной аэрации пульпы. При этом металлическая медь растворяется по реакции:



В результате обезмеживания содержание меди в шламе снижается до 1—3 %.

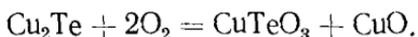
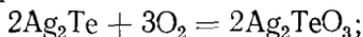
Основным переделом в любой технологической схеме переработки шламов является операция окисления халькогенидов, осуществляемая одним из трех методов: а) окислительным обжигом; б) сульфатизирующим обжигом; в) спеканием с содой.

В соответствии с первым методом обезмеженный шлак подвергают окислительному обжигу при 700—780 °С. В процессе обжига селениды окисляются кислородом воздуха.



Образующийся диоксид селена обладает высокой упругостью паров (100 кПа при 315 °С) и переходит в газовую фазу. Степень отгонки селена достигает 95—97 %.

В отличие от селенидов теллуриды окисляются, в основном, с образованием термически стойких нелетучих теллуридов:



Поэтому основная масса теллура остается в огарке.

Одновременно окисляются также сульфиды:



В отечественной практике окислительный обжиг проводят в печах шахтного типа, поэтому шлам перед обжигом

предварительно гранулируют. Шахтная печь для обжига шлама в непрерывном режиме (рис. 120) представляет собой вертикальную теплоизолированную металлическую трубу, в верхней части которой предусмотрена воронка для загрузки шлама, а в нижней — тарельчатый питатель для выгрузки обожженного продукта. Через фурменный пояс в печь с помощью вентилятора подается горячий воздух, нагреваемый в электрокалорифере. За счет подсоса в нижнюю часть печи холодного воздуха происходит охлаждение разгружаемого продукта. Протекающие при обжиге процессы экзотермичны, что может привести к чрезмерному перегреву гранул, их частичному оплавлению и соответствующему снижению степе-

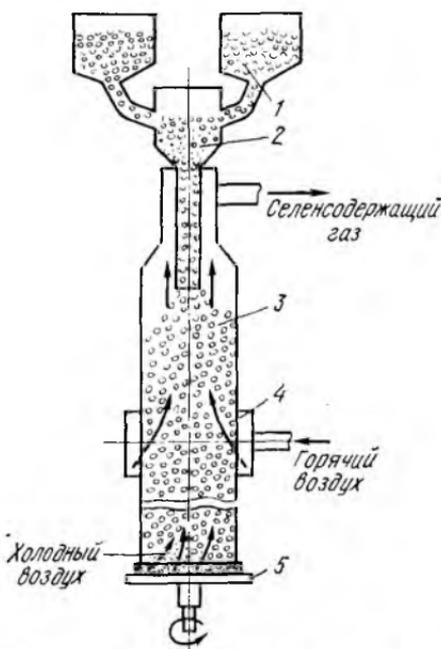


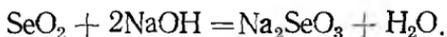
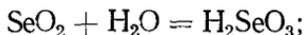
Рис. 120. Шахтная печь для обжига шлама:

1 — кубель; 2 — загрузочная воронка; 3 — шахта печи; 4 — фурменный пояс; 5 — тарельчатый питатель

пени отгонки селена. Во избежание этого в шихту грануляции вводят инертные компоненты (оборотный гидроксид алюминия, измельченный кварц), снижающие содержание селена, теллура и серы в шихте, а материал в печь загружают небольшими порциями, причем каждую последую-

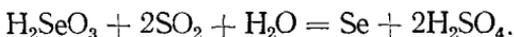
шую порцию загружают после того, как завершится окисление основной массы селенидов и теллуридов в предыдущей.

Обжиговые газы, содержащие SeO_2 , поступают в систему мокрой газоочистки, где происходит улавливание селена водой или щелочным раствором:



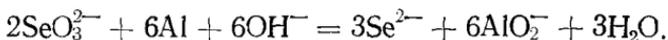
Поглотительными аппаратами служат скрубберы, барботеры, аппараты пенного типа и т. д. Доулавливание мельчайших частиц SeO_2 осуществляется в мокрых электрофильтрах.

При улавливании селена водой полученный раствор подкисляют соляной кислотой и с помощью сернистого газа осаждают элементарный селен в виде аморфного красного порошка:

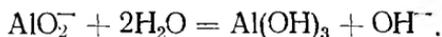


Для перевода селена в серую кристаллическую модификацию пульпу нагревают до $70\text{--}75^\circ\text{C}$. Полученный технический селен содержит до $1\text{--}1,5\%$ примесей.

Восстановление Se (IV) до элементарного с помощью сернистого газа успешно идет лишь в кислой среде. Поэтому при улавливании селена щелочными растворами используют иной, так называемый селенидный метод осаждения селена. По этому методу вначале восстанавливают селенит-ионы до селенида. Восстановителем служит алюминиевый порошок:



В результате снижения щелочности раствора происходит частичный гидролиз алюминат-ионов:



Осадок гидроксида алюминия отфильтровывают и возвращают на обжиг, а селенидный раствор аэрируют для окисления ионов Se^{2-} до элементарного селена:



При этом селен осаждается сразу в серой кристаллической модификации.

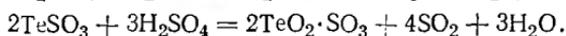
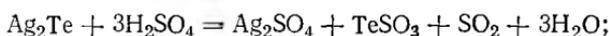
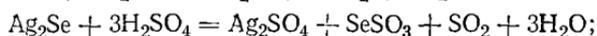
В процессе осаждения регенерируется щелочь, поэтому растворы могут быть направлены в оборот в систему мокрой газоочистки. При длительной циркуляции растворов в них

накапливаются балластные примеси, главным образом, сульфаты и арсениты. Для вывода этих примесей часть растворов направляют на упаривание и кристаллизацию накапливающихся солей. Чтобы замедлить накопление примесей, в шихту обжига иногда вводят известь, которая связывает серу и мышьяк в виде термически стойких сульфата и арсенита и тем самым препятствует их переходу в газовую фазу. Одновременно известь способствует металлизации серебра, что уменьшает потери этого металла при последующей плавке.

Достоинствами селенидного метода является получение селена сразу в серой модификации, более высокое качество селена (содержание примесей 0,5—1%), использование сравнительно мало агрессивных щелочных растворов.

Обжигово-селенидная технология (рис. 121) благодаря своим преимуществам (высокая степень отгонки селена, селективность его извлечения, малое число переделов, высокое качество получаемого селена) получила широкое распространение на отечественных заводах.

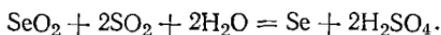
Схема переработки шламов с применением сульфатирующего обжига показана на рис. 122. Сульфатирующий обжиг ведут в две стадии. Вначале необезмеженный шлам смешивают с концентрированной серной кислотой и нагревают до 150—300 °С в трубчатых вращающихся печах или стальных футерованных кислотоупорным кирпичом котлах, снабженных лопастными мешалками и обогреваемых топочными газами. Будучи сильным окислителем, концентрированная серная кислота окисляет медь, серебро, селениды и теллуриды по реакциям:



Сульфатизацию ведут при температуре ниже температуры сублимации диоксида селена (315 °С); поэтому он остается в просульфатизированном продукте.

Для отгонки диоксида селена полученный сульфатный продукт обжигают при 500—600 °С. Обжиг ведут в чугуновых противнях, движущихся через конвейерную обжиговую печь, или в трубчатых вращающихся печах. Диоксид селена возгоняется, а теллур практически полностью остается в шламе.

Обжиговые газы поступают в систему мокрой газоочистки, где происходит улавливание SeO_2 циркулирующими водными растворами с одновременным восстановлением селена до элементарного под действием присутствующего в обжиговых газах SO_2 :



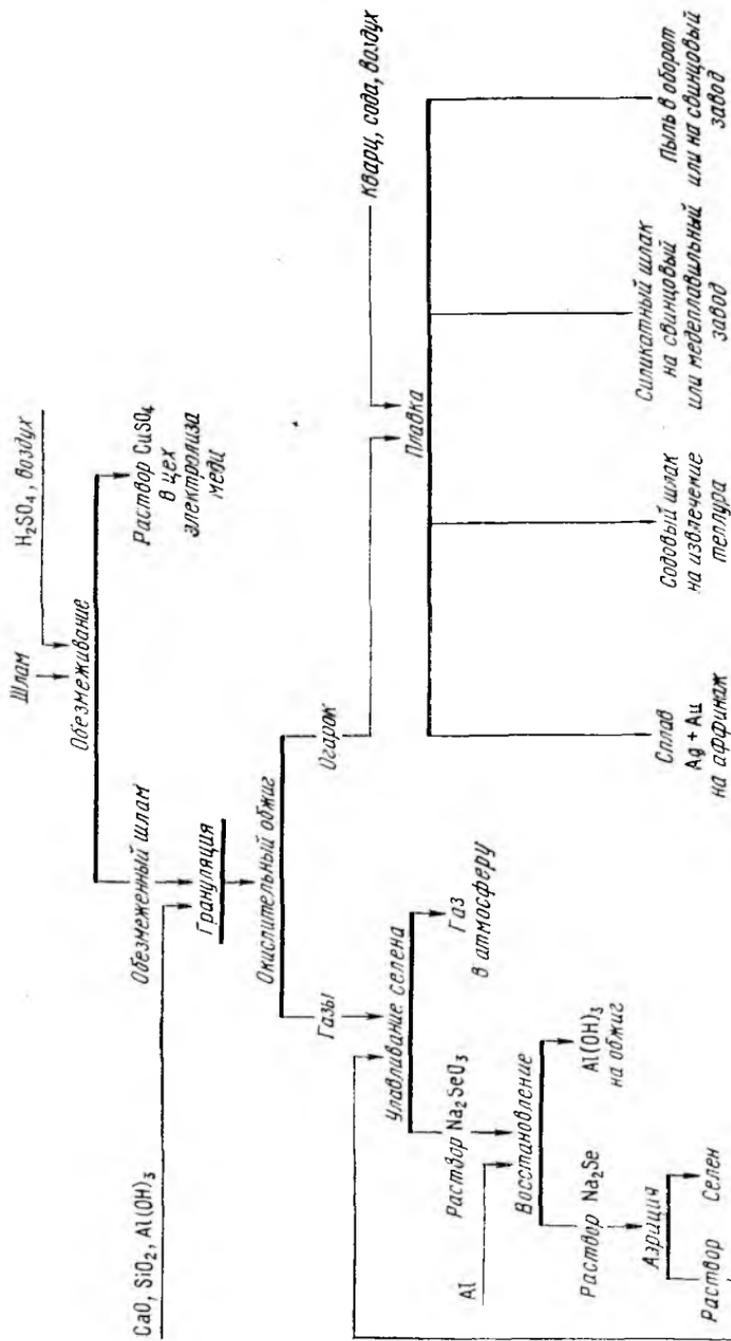


Рис. 121. Переработка шламов обжигово-селенидным методом

Температуру орошающего раствора поддерживают достаточно высокой, чтобы выделяющийся в первый момент красный аморфный селен быстро переходил в серый кристаллический.

Огарок подвергают выщелачиванию 10—15 %-ным раствором H_2SO_4 . При этом в раствор переходит медь, до 70 % Te и значительное количе-

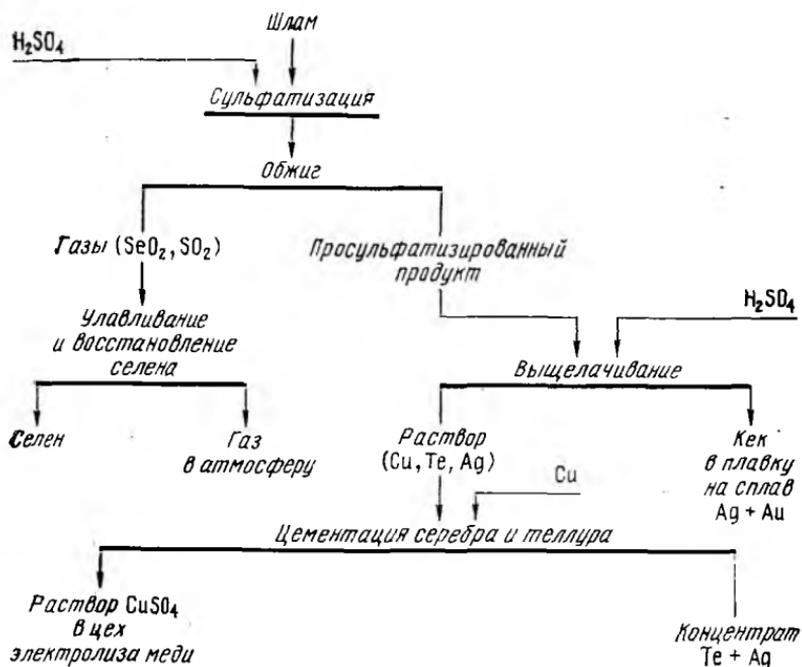
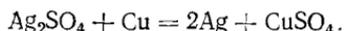


Рис. 122. Переработка шламов методом сульфатирующего обжига

ство серебра. Теллур и серебро цементируют металлической медью с получением теллур-серебряного концентрата:



Выщелоченный огарок плавят на серебрянозолотой сплав.

Сульфатирующий обжиг шламов получил широкое распространение за рубежом. Его основные достоинства — высокая степень отгонки селена (до 98 %) при малом объеме обжиговых газов, возможность совмещения процессов улавливания селена с восстановлением до элементарного, получаемого сразу в товарной форме. Вместе с тем применение этого метода связано с трудностями аппаратного оформления процесса, особенно для крупномасштабного производства.

При переработке шлама по методу спекания (рис. 123) обезмеженный шлак смешивают с кальцинированной содой и обжигают при 500—700 °С в подовой или шахтной печи. В последнем случае шихту предва-

рительно гранулируют. Окисление селенидов и теллуридов протекает с образованием производных как четырех-, так и шестивалентных селена и теллура:

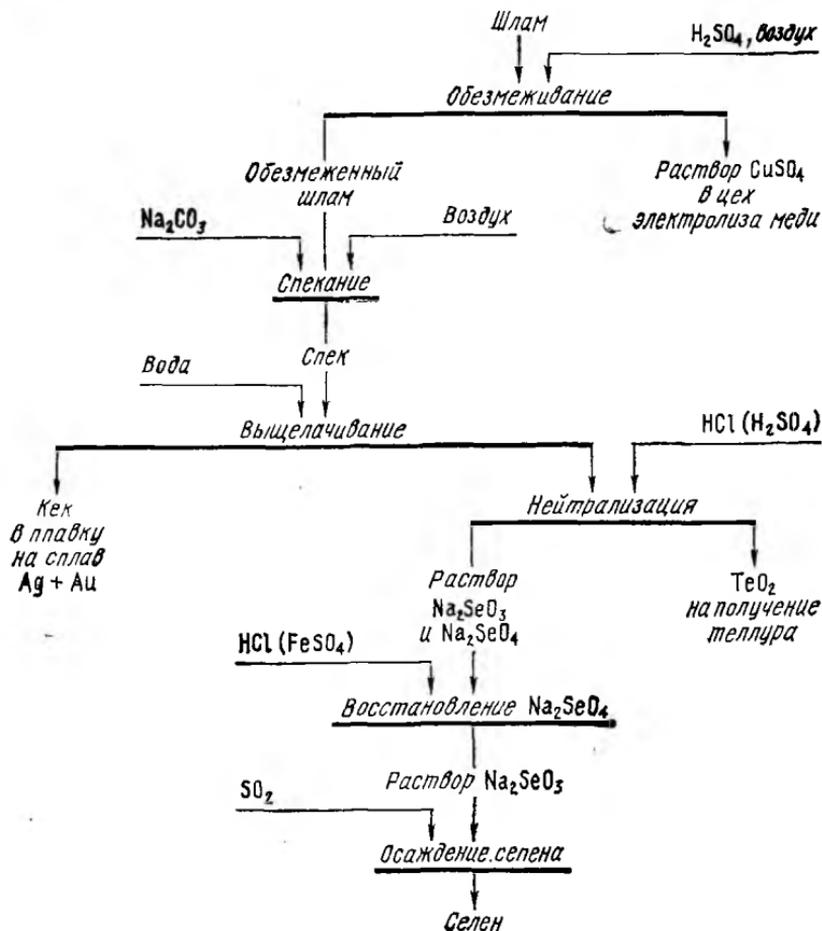
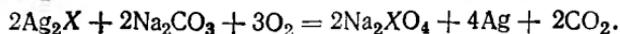
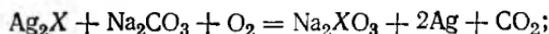
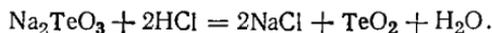
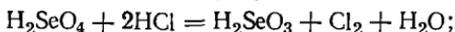


Рис. 123. Переработка шламов методом спекания с содой

При выщелачивании спека водой в раствор переходят водорастворимые селенит и селенат натрия. Теллур переходит в раствор лишь частично, так как из двух находящихся в спеке форм теллура водорастворимым является лишь теллурид натрия. Полученный щелочной раствор нейтрализуют соляной кислотой для осаждения теллура в виде TeO_2 :



Селен осаждают с помощью сернистого газа. Последний однако восстанавливает лишь Se (IV), для осаждения Se (VI) его необходимо прежде восстановить до Se (IV). Восстановление проводят кипячением с HCl или с FeSO₄ в присутствии HCl:



Из полученного раствора сернистым газом осаждают селен.

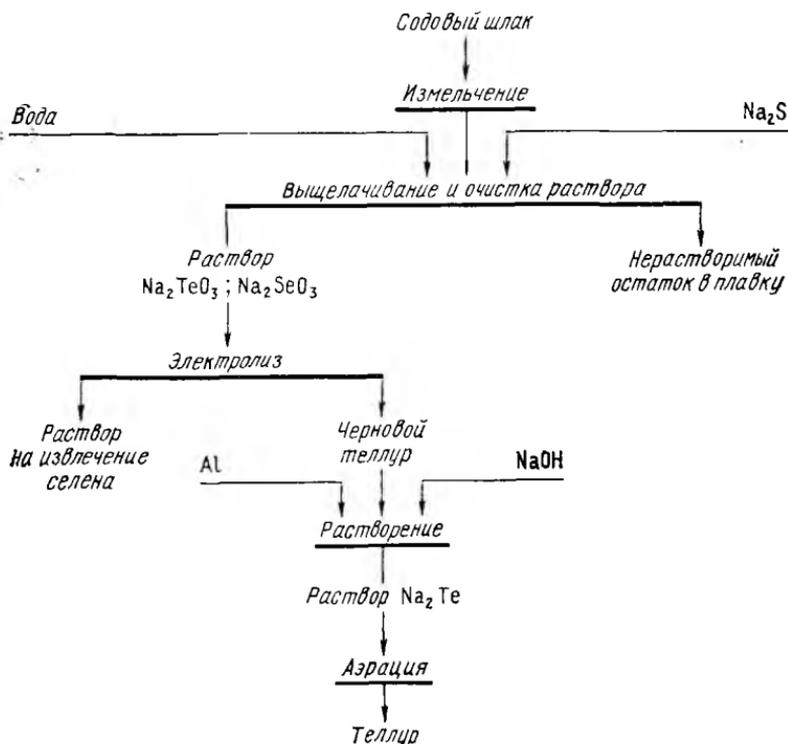
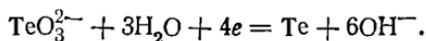


Рис. 124. Технологическая схема извлечения теллура из содовых шлаков

Из всех методов термического окисления халькогенидов метод спекания наиболее прост, так как не связан с переводом селена в газовую фазу и его последующим улавливанием. Основные недостатки метода — сложность переработки растворов, обусловленная присутствием в них селена в двух формах — Se (IV) и Se (VI) и наибольшая по сравнению с другими методами длительность технологического цикла. Вследствие всех изложенных причин метод спекания применяют ограниченно.

В рассмотренных схемах переработки шламов основная масса теллура концентрируется в содовых шлаках, получаемых при плавке термически обработанных шламов на серебрянозолотой сплав. Помимо теллура шлаки содержат также некоторое количество селена. Теллур и селен находятся в шлаке в водорастворимой форме — в виде теллурита и

селенита натрия. Шлаки измельчают и выщелачивают водой, при этом теллур и селен переходят в раствор. Примеси тяжелых металлов (свинца, меди, серебра и др.) осаждают в виде сульфидов, добавляя в выщелачиваемую пульпу небольшое количество Na_2S . Нерастворимый остаток возвращают в плавку на серебрянозолотой сплав, а щелочной раствор Na_2TeO_3 и Na_2SeO_3 направляют на электролиз с нерастворимыми анодами. Электролиз ведут в небольших ваннах из винипласта, электродами служат пластины из коррозионностойкой стали. Основной процесс на катоде — восстановление теллура:

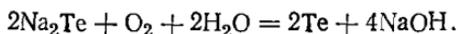


На аноде происходит разряд ионов OH^- с выделением газообразного кислорода. Селен остается в растворе, который направляют в селеновое производство.

Благодаря применению тока высоких плотностей (до 500 A/m^2) теллур осаждается на катоде в виде порошка, осыпающегося на дно ванны. Полученный черновой теллур содержит 2—7 % примесей, поэтому его подвергают дополнительной очистке, которую проводят так называемым теллуридным методом, во многом аналогичным описанному выше селенидному методу. Черновой теллур растворяют в щелочи в присутствии служащего восстановителем алюминиевого порошка:



Из полученного теллуридного раствора азацией осаждают товарный теллур:



Такую технологическую схему (рис. 124) переработки содовых шлаков применяют на отечественных заводах. За рубежом получила распространение иная технология, по которой растворы от выщелачивания содовых шлаков нейтрализуют серной кислотой, осаждавая диоксид теллура. Последний пересаждают для дополнительной очистки от примесей, и затем вновь растворяют в щелочи. Из полученного теллуридного раствора электролизом с нерастворимыми анодами осаждают товарный теллур.

§ 3. Плавка на серебрянозолотой сплав

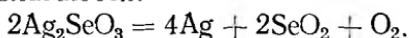
Независимо от способа извлечения селена и теллура конечной операцией переработки шламов является плавка на серебрянозолотой сплав. Основная цель плавки — извлечение серебра и золота в виде металлического сплава, пригодного для аффинажа. Одновременно плавка служит для перевода теллура в содовый шлак, направляемый на специальную переработку с целью извлечения этого элемента.

Прошедший термическую обработку шлак имеет сложный многокомпонентный состав. Помимо золота и серебра, в нем содержатся, %: 1—4 Te, до 6 Se, 5—30 Pb, 2—6 Cu, до 13 Sb, до 5 As, до 2 Bi, до 7 S, до 17 оксида Si. Золото и большая часть серебра присутствуют в металлическом состоянии, остальные компоненты — в окисленной форме

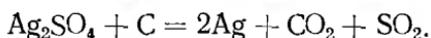
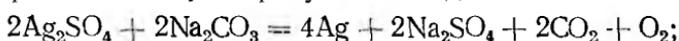
(оксиды, сульфаты, теллуриды, селениты, антимониты, арсениды, антимонаты, арсенаты и др.).

Обработанный шлак смешивают с флюсами (сода, кварц) и небольшим количеством восстановителя (0,5—1 % массы шлака). В качестве последнего используют кокс, древесный или каменный уголь. Плавку ведут в небольших отражательных печах, отапливаемых мазутом или природным газом. В зависимости от масштаба производства применяют печи вместимостью от 3 до 25 т (по массе проплавляемого шлака). Шихту загружают в печь отдельными порциями. Для ускорения плавления массу в печи перемешивают сжатым воздухом, подаваемым в расплав по стальным трубам. Каждую последующую порцию загружают после полного расплавления предыдущей. Температуру в печи в этот период поддерживают в пределах 1300—1400 °С.

Металлическое серебро и золото образуют сплав, скапливающийся на подине печи. Окисленные формы серебра разлагаются:

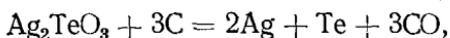


Разложению наиболее термически стойкого сульфата серебра способствует присутствие соды и восстановителя:



Образующееся по этим реакциям металлическое серебро переходит в сплав.

Под действием восстановителя происходит также восстановление основной массы теллура:



который таким образом тоже концентрируется в металлическом сплаве. В небольших количествах восстанавливаются и переходят в сплав медь, свинец, селен.

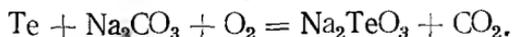
Основная масса находящихся в шламе окисленных сое-

Т а б л и ц а 19. Распределение компонентов обработанного шлака по

Продукт плавки	Au	Ag	Te	Se
Сплав	99,1—99,5	96,5—98,5	1—2	0,5—0,7
Силикатный шлак	0,15—0,25	1—2	10—20	1—3
Содовый шлак	—	—	50—70	20—40
Пыль	0,2—0,3	1—3	30—45	50—75

динений, сплавляясь с содой и кварцем, образует жидкотекучий шлак, который принято называть силикатным, хотя помимо оксида кремния в нем в значительных и даже преобладающих количествах присутствуют окисленные соединения свинца, сурьмы, мышьяка, меди и т. д. Значительная часть окисленных соединений, обладая высокой летучестью (PbO, Sb₂O₃, As₂O₃, SeO₂ и др.), переходит в пылегазовую фазу.

После спуска силикатного шлака в печь загружают соду, и расплавленный металл продувают воздухом. При этом происходит окисление теллура и переход его в содовый шлак в виде теллурита натрия:



Одновременно в шлак переходят селен, а также небольшие количества свинца, сурьмы, мышьяка. Чтобы уменьшить улетучивание теллура, продувку ведут при пониженной температуре (900—1000 °С). После спуска шлака, богатого теллуrom (20—35 % Te), в печь загружают новую порцию соды и повторяют продувку, стремясь к полноте перехода теллура в шлак. Второй содовый шлак содержит 10—15 % Te. Первый и второй содовые шлаки идут на извлечение теллура.

Завершающими операциями плавки являются доводка и разлив металла. Доводка заключается в продувке расплава воздухом с целью окисления и перевода в шлак остатков примесей. Ее ведут при повышенной температуре (1200—1250 °С), что облегчает окисление меди, являющейся основной примесью в металле. Образующийся шлак снимают в виде вязкой массы, так называемой медистой очистки, загружая небольшое количество измельченного кварца. Полученный серебрянозолотой сплав (доре-металл) выдерживают под слоем древесного угля (для удаления растворенного в металле кислорода) и разливают в слитки.

Суммарное содержание серебра и золота в нем составляет 980—995 проб, в том числе золота — 10—100 проб.

Помимо серебрянозолотого сплава, продуктами плавки являются силикатный и содовый шлаки и пыль, улавливаемая в газоходной системе.

продуктам плавки, %

Cu	Pb	As	Sb
10—20	—	—	—
70—90	60—70	50—70	65—80
0,5—0,7	0,5—1	5—7	5—7
3—5	30—40	25—45	15—30

Распределение основных компонентов шлама по продуктам плавки представлено в табл. 19.

Как видно из этих данных, извлечение серебра в сплав заметно ниже, чем золота. Это объясняется тем, что в отличие от золота, присутствующего в обработанном шламе исключительно в металлическом состоянии, значительная часть серебра (до 30—50 %) находится в шламе в виде окисленных соединений (сульфата, селенита и др.). Наиболее термически стойкие из них, в частности Ag_2SO_4 , не успевают полностью разложиться при плавке и, обладая значительно более высокой летучестью и растворимостью в шлаке по сравнению с металлическим серебром, обуславливают повышенный переход серебра в пылегазовую фазу и силикатный шлак.

Очевидно, что для уменьшения перехода серебра в пыль и шлак необходимо избегать чрезмерного перегрева расплава в печи и создавать условия для металлизации серебра (введением соды и восстановителя в шихту плавки и оксида кальция—в шихту окислительного обжига шлама).

Полученные в заводской практике силикатные шлаки содержат 0,001—0,007 % Au и 0,5—0,9 % Ag. Для доизвлечения драгоценных металлов силикатные шлаки направляют на свинцовые или медеплавильные заводы. Улавливаемая в газоходной системе пыль содержит 0,01—0,06 % Au и 2—5 % Ag. Выход ее достигает 15—20 % массы проплавленного шлама. Пыль отличается повышенным содержанием свинца, поэтому ее отправляют на свинцовый завод.

Глава XVIII

АФФИНАЖ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА

§ 1. Сырье и подготовка его к аффинажу

Разделение золота и серебра и получение их в чистом виде осуществляют приемами аффинажа. Известно несколько методов аффинажа золота и серебра. Наибольшее распространение получили хлорный процесс и электролитическое рафинирование.

Аффинаж осуществляют на специализированных аффинажных заводах. Поступающее сюда сырье отличается большим разнообразием. Основная масса золота поступает в виде сплавов, получаемых в результате плавки обработанных золото-цинковых осадков, чернового золота после

отпарки амальгамы, шлихового золота, получаемого при обогащении россыпей и руд, катодного черного золота из тиомочевинных регенератов. Перечисленные материалы имеют сложный химический состав. Помимо золота и серебра они содержат в виде примесей медь, свинец, ртуть, мышьяк, сурьму, олово, висмут и другие элементы. Содержание примесей может достигать 200 проб и выше.

Серебро поступает, в основном, с заводов цветной металлургии в виде серебрянозолотых сплавов (доре-металл), получаемых при рафинировании черного свинца и переработке медеэлектролитных шламов. Эти сплавы обычно содержат 97—99 % суммы серебра и золота.

Помимо перечисленных видов сырья на аффинажные заводы поступают также различного рода сплавы, бытовой и технический лом, монета и т. д.

В отдельных видах сырья в заметных количествах могут присутствовать платиновые металлы.

Составы некоторых продуктов, поступающих на аффинаж, приведены в табл. 20. Поступающие на аффинажный завод материалы подвергают приемной плавке для усреднения и опробования отдельных партий сырья. Ее ведут в графитовых тиглях в электрических индукционных печах. На крупных аффинажных заводах применяют печи мощностью до 100 кВт с вместимостью тигля до 280 кг золота.

Для сведения к минимуму потерь благородных металлов за счет улетучивания плавку ведут под слоем шлака, используя в качестве флюса соду и буру (1,5—3 % массы загруженного металла). С этой же целью избегают излишнего перегрева металла. Плавку золотосеребряных сплавов про-

Таблица 20. Состав сырья аффинажных заводов

Материалы	Содержание, проба			
	Au	Ag	Pt	Pd
Сплавы от переработки золотоцинковых осадков . . .	700—900	50—250	—	—
Черное золото после отпарки амальгамы	700—900	50—250	—	—
Шлиховое золото	750—950	10—250	—	—
Катодное черное золото из тиомочевинных регенератов	750—900	50—150	—	—
Сплавы свинцовых заводов	1—35	950—995	0—0,01	0—0,1
Сплавы из медеэлектролитных шламов	10—100	850—950	0—1,5	0—3
Лом, монета	0,1—1	500—850	—	—

водят при 1150—1200 °С, серебра—при 1040—1060 °С. Высокотемпературное серебро, склонное к разбрызгиванию при застывании вследствие выделения поглощенного кислорода, плавят под слоем древесного угля, создающего восстановительную атмосферу. В зависимости от применяемого метода аффинажа расплавленный металл разливают в слитки, идущие на аффинаж хлорированием, или в аноды, поступающие на электролитическое рафинирование.

Поступающие на аффинаж золотосеребряные сплавы вследствие содержания в них цинка, свинца, меди и других примесей, а также металлов платиновой группы, подвержены ликвации, что затрудняет их опробование. Во избежание возможных ошибок пробу металла отбирают непосредственно из печи, где расплав хорошо перемешивается током высокой частоты. Отобранную пробу отливают в изложницу в виде тонкого слитка. Быстрое охлаждение такого слитка обеспечивает достаточную однородность сплава. Пробу для анализа отбирают в виде стружек или опилок. Результаты анализа необходимы для точного учета количества благородных металлов, поступивших в аффинаж, и расчета с поставщиками.

§ 2. Хлорный процесс

Хлорный процесс основан на том, что неблагородные металлы и серебро окисляются газообразным хлором значительно легче, чем золото. Сущность этого метода заключается в продувании хлора через расплавленное черновое золото. Хлор в первую очередь взаимодействует с неблагородными металлами и серебром, золото и металлы платиновой группы реагируют в последнюю очередь. Образующиеся расплавленные хлориды благородных металлов и серебра не растворяются в металлическом золоте и, имея меньшую плотность, всплывают на поверхность. Часть хлоридов благородных металлов улетучивается.

Примерное представление о порядке образования хлоридов можно составить на основе величин изменения изобарно-изотермического потенциала реакций образования хлоридов (табл. 21). Как видно из этих данных, в первую очередь следует ожидать образования хлоридов неблагородных металлов, затем—серебра и в последнюю очередь—золота.

Хлорный процесс широко применяют в ЮАР. Металл, поступающий на аффинаж, содержит 88—90 % Au и 7—11 % Ag. Основные примеси—медь, свинец, железо, цинк.

Процесс ведут в графитовых тиглях с корундовой футеровкой в индукционных электрических печах. Черновой металл, прошедший приемную плавку, в виде слитков загружают в помещенный в печь тигель вместимостью 500 кг (по золоту). Для образования шлака в тигель загружают небольшое количество смеси буры, кварца и хлористого натрия. Образующийся тонкий слой шлака уменьшает улетучивание металла и предохраняет стенки тигля от разъедания. После расплавления металла через крышку тигля в расплав вводят одну или две фарфоровые трубки, по которым подают газообразный хлор. Для лучшей диспергации хлора в стенках трубки сделаны отверстия. Процесс ведут при 1150 °С.

На рис. 125 показано изменение содержания примесей в рафинируемом золоте в процессе хлорирования. Как видно из этих данных, в реальных условиях хлорного процесса порядок перехода примесей в хлориды в общем такой же, как это следует из термодинамических расчетов. Первыми хлорируются железо, цинк, свинец. Низкокипящие хлориды железа и цинка переходят в газовую фазу. Хлорид свинца частично улетучивается, частично всплывает на поверхность металла. Улетучивание хлоридов вызывает интенсивное бурление расплава, поэтому подачу хлора в этот период ведут медленно.

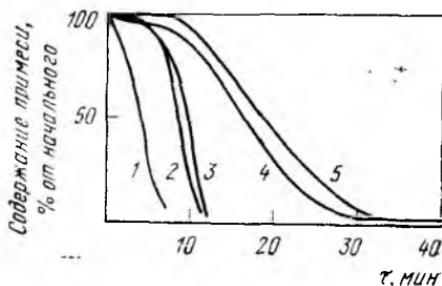


Рис. 125. Кинетика удаления примесей при хлорировании черного золота:

1 — железо; 2 — цинк; 3 — свинец; 4 — медь; 5 — серебро; (исходный состав черного золота, %: 9,0Ag; 1,4Cu; 0,35Pb; 0,18Fe; 0,06Zn)

Т а б л и ц а 21. Свойства хлоридов

Реакция образования хлорида	ΔG_{1423}° кДж	Температура плавления хлорида, °С	Температура кипения хлорида, °С
$Zn + Cl_2 = ZnCl_2$	-280	315	732
$Fe + Cl_2 = FeCl_2$	-210	677	1012
$Pb + Cl_2 = PbCl_2$	-200	498	954
$2Cu + Cl_2 = 2CuCl$	-160	430	1690
$\frac{2}{3}Fe + Cl_2 = \frac{2}{3}FeCl_3$	-150	304	319
$2Ag + Cl_2 = 2AgCl$	-140	455	1550
$\frac{2}{3}Au + Cl_2 = \frac{2}{3}AuCl_3$	Положи- тельное	—	—

Медь и серебро начинают реагировать с хлором лишь после того, как прохлорируется основная масса железа, цинка и свинца. Температура кипения AgCl и CuCl выше температуры ведения процесса, поэтому хлориды серебра и меди остаются в тигле, образуя слой расплавленных хлоридов на поверхности золота. Ввиду того, что хлориды не улетучиваются, подачу хлора в этот период можно увеличить, не опасаясь разбрызгивания расплава.

Накапливающиеся на поверхности металла расплавленные хлориды, а также шлак периодически удаляют из тигля и загружают новую порцию флюса. К концу процесса абсорбция хлора расплавом замедляется, поэтому скорость подачи хлора уменьшают. Конец процесса определяют по появлению желтого налета золота на трубках, подводящих хлор, и по появлению над расплавом красного дыма, окраска которого объясняется присутствием в нем хлорида золота. По окончании хлорирования с поверхности металла удаляют остатки хлоридов и шлака, очищенное золото переводят в миксер и разливают в слитки.

Смесь хлоридов и шлака, полученная в результате хлорирования чернового золота, содержит значительное количество запутавшихся в них корольков золота. Для извлечения золота ее плавят в тиглях при 1100°C . Расплав расслаивается на слой шлака (сверху) и слой хлоридов. На поверхность расплава отдельными небольшими порциями загружают соду, при этом часть серебра восстанавливается:

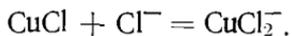


и, опускаясь в виде мелких капель на дно тигля, увлекает большую часть золота, находящегося в хлоридах.

Общее количество вводимой соды составляет около 4 % массы хлоридов, при этом восстанавливается примерно пятая часть содержащегося в хлоридах серебра, что обеспечивает высокую степень извлечения золота. Полученный серебрянозолотой сплав снова поступает на хлорирование вместе с новой партией золота.

Обеззолоченные хлориды служат сырьем для получения серебра. Они содержат до 70 % хлорида серебра, остальное — хлориды меди, натрия, свинца. Переработка хлоридов может осуществляться различными методами. По одному из них хлориды дробят до крупности 25 мм и многократно обрабатывают во вращающихся бочках горячим 5 %-ным раствором NaCl , подкисленным соляной кислотой. Хлориды натрия и свинца переходят в раствор; присутст-

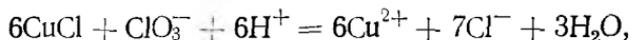
вие в растворе ионов Cl^- способствует выщелачиванию малорастворимого в воде хлорида CuCl :



Остающийся в нерастворимом остатке хлорид серебра восстанавливают до металла с помощью металлического железа или цинка:



По другому методу расплавленные хлориды гранулируют выливанием их в воду. Полученные мелкие гранулы (—2 мм) обрабатывают водным раствором хлората натрия NaClO_3 в присутствии HCl . При этом малорастворимый в воде хлорид CuCl окисляется до хорошо растворимого CuCl_2 :



что резко интенсифицирует процесс обезмеживания. Одновременно выщелачиваются хлориды натрия и свинца. Очищенный хлорид серебра восстанавливают до металла цинковым порошком.

Губчатое серебро после промывки и сушки переплавляют в аноды для дальнейшего электролитического рафинирования. Чистота металла в анодах — 998—999 проб.

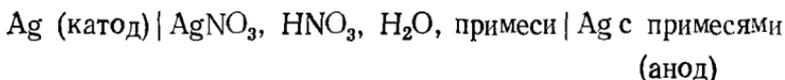
Аффинаж хлорированием проще и дешевле электролитического процесса и пригоден для рафинирования золота любой чистоты, но дает недостаточно чистое золото (обычно 995—996 пробы). Такой металл годится для использования в монетарных целях, но не удовлетворяет требованиям современной техники. К недостаткам хлорного метода аффинажа следует также отнести существенные потери серебра и платиновых металлов (если они присутствуют в исходном металле), которые остаются в очищенном золоте.

§ 3. Электролитическое рафинирование серебра

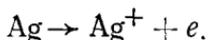
Электролитические методы аффинажа наиболее совершенны и позволяют получать металлы высокой чистоты при комплексном использовании всех ценных компонентов, входящих в состав рафинируемого металла.

При электролитическом рафинировании серебра в качестве растворимого анода используют рафинируемый серебряный сплав. Электролитом служит водный раствор азотнокислого серебра с добавкой небольшого количества азотной кислоты.

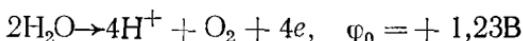
Схематически процесс можно представить следующим образом:



При электрохимическом растворении анода серебро переходит в раствор ($\varphi_0 \text{ Ag/Ag}^+ = +0,799 \text{ В}$):



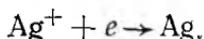
Примеси с более электроположительным потенциалом (золото, платина, палладий) выпадают в шлам. Выделение кислорода на аноде практически невозможно, так как нормальный потенциал кислорода в кислом растворе



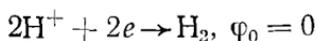
значительно положительнее потенциала серебра.

Примеси с потенциалом более электроотрицательным, чем потенциал серебра (медь, свинец, висмут, цинк, железо и т. д.), переходят в раствор.

Основным процессом на катоде является восстановление ионов серебра:

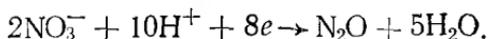
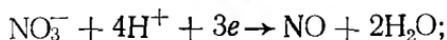
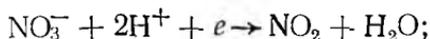


Серебро является одним из наиболее электроположительных металлов. Скорость разряда ионов серебра весьма велика. Поэтому даже при высоких плотностях тока разряд подавляющего большинства примесей на катоде практически исключен. Так, выделение водорода на катоде



теоретически возможно лишь при чрезвычайно низких концентрациях серебра в электролите, никогда не реализуемых на практике.

Одно из немногих исключений составляют ионы NO_3^- , которые частично восстанавливаются на катоде:



С повышением кислотности электролита возрастают потенциалы и скорость этих реакций. Однако при нормальном ведении процесса скорость разряда анионов NO_3^- оста-

ется все же небольшой, и снижение катодного выхода по току, обусловленное протеканием этих процессов, сравнительно невелико. Таким образом, основным катодным процессом является восстановление катионов серебра.

В состав электролита, применяемого при электролитическом рафинировании серебра, всегда входит свободная азотная кислота. Присутствие ее увеличивает электропроводность электролита и, соответственно, уменьшает расход электроэнергии. Вместе с тем, чрезмерно высокая концентрация азотной кислоты нежелательна, так как при этом ускоряется процесс химического растворения катодного серебра и получают существенное развитие процессы катодного восстановления анионов NO_3^- . Это ведет к уменьшению катодного выхода по току, повышению расхода азотной кислоты, к ухудшению условий труда в результате загрязнения атмосферы цеха выделяющимися оксидами азота. При повышенной концентрации азотной кислоты значительно увеличивается переход в раствор палладия и платины, а также их осаждение на катоде совместно с серебром. С учетом этого концентрацию азотной кислоты в электролите поддерживают не свыше 10—20 г/л. Иногда в состав электролита для повышения его электропроводности вводят азотнокислый калий (до 15 г/л).

В анодах, помимо серебра, в качестве примесей всегда содержатся золото, металлы платиновой группы и благородные металлы — медь, свинец, висмут, цинк, железо и т. д. В серебрянозолотых сплавах, получаемых при переработке медеэлектролитных шламов, присутствуют селен и теллур. Содержание этих примесей и их поведение при электролизе в значительной степени определяются условиями электролитического рафинирования серебра.

Содержание в анодном металле до 20 % Au не нарушает течение электролиза. Имея стандартный потенциал ($\varphi_{\text{Au}/\text{Au}^{3+}} = +1,58 \text{ В}$), более положительный по сравнению с серебром, золото не растворяется на аноде и переходит в шлам. При содержании свыше 20 % золото образует плотную корку на аноде, пассивируя его и вызывая побочные реакции на электродах.

Нормальный потенциал палладия $\varphi_{\text{Pd}/\text{Pd}^{2+}} = +0,987 \text{ В}$ довольно близок к потенциалу серебра. Поэтому палладий частично растворяется на аноде, и при накоплении его в электролите соосаждается на катоде вместе с серебром. Во избежание этого при наличии в анодном металле палладия электролиз ведут при минимальной кислотности электролита и пониженной плотности тока (300—400 А/м²) и тща-

тельно контролируют состав электролита, не допуская содержания палладия в нем выше 0,1—0,2 г/л.

При растворении анода платина, так же как и палладий, в основном, переходит в шлам. Однако некоторое ее количество может все же переходить в электролит. Так как ее потенциал (+1,2 В) положительнее потенциала серебра, то она будет осаждаться на катоде в первую очередь. Поэтому при содержании в анодах платины, так же как и в случае палладия, ведут контроль состава электролита. Максимальное содержание в нем платины составляет 0,025 г/л.

Из всех неблагородных металлов в анодном металле обычно преобладает медь, имеющая стандартный потенциал +0,337 В. Поэтому она легко растворяется на аноде и при небольших концентрациях не осаждается на катоде. Тем не менее, присутствие значительного количества меди в электролите может привести к ряду нежелательных явлений.

При прохождении тока через электролит перенос зарядов осуществляется как ионами меди, так и ионами серебра. Но так как ионы серебра принимают участие в катодном процессе, а ионы меди не разряжаются на катоде и накапливаются в прикатодном пространстве, то концентрация ионов серебра у катода может стать значительно ниже, а концентрация ионов меди гораздо выше, чем в объеме электролита. Вследствие соответствующего понижения потенциала разряда ионов серебра и повышения потенциала разряда ионов меди в прикатодном слое электролита могут возникнуть такие условия, при которых начнется совместное осаждение этих металлов на катоде. Вероятность совместного осаждения серебра и меди возрастает при повышении плотности тока и недостаточно интенсивном перемешивании электролита.

Во избежание этого содержание меди в электролите тщательно контролируют. Предельной концентрацией меди считается 100 г/л; при этом концентрация серебра не должна быть ниже 110—120 г/л. В среднем в рабочем электролите содержится 30—60 г/л Си. Электролитическое рафинирование сплавов серебра, в которых присутствует более 7,5 % Си, экономически невыгодно, так как приходится очень часто менять электролит вследствие быстрого накопления в нем меди выше допустимого предела.

Присутствующие в анодном металле свинец и висмут переходят в электролит, но затем вследствие гидролиза

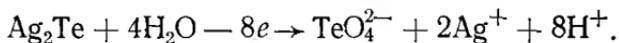
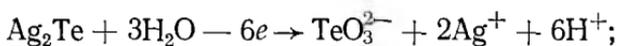
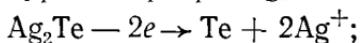
частично выпадают в шлам (висмут в виде гидроксида, а свинец в виде пероксида).

Попавшие в катодный осадок висмут и свинец легко удаляются при промывке кристаллов серебра слабой азотной кислотой и поэтому при небольших содержаниях в аноде не вызывают затруднений. Присутствующие в анодах небольшие количества железа и цинка вследствие своих электроотрицательных потенциалов ($-0,44$ и $-0,76$ В соответственно у железа и цинка) переходят в раствор и удаляются при смене и регенерации электролита.

Присутствующий в анодах селен, растворяясь на аноде, в дальнейшем почти полностью выпадает из раствора в шлам в виде Ag_2SeO_4 и на процесс электролиза существенно не влияет. При плавке катодного осадка попавший в него селен при небольших абсолютных содержаниях полностью выгорает.

Очень вредной примесью при электролизе серебра является теллур. При содержании в анодном металле свыше $0,2\%$ Те процесс электролитического рафинирования серебра расстраивается.

При растворении анода, содержащего теллур в форме теллурида серебра Ag_2Te , возможны следующие процессы:



Концентрация теллура в электролите невелика, так как он образует с серебром труднорастворимые соединения (например, AgHTeO_3 , Ag_2TeO_3 и др.), выпадающие в шлам.

Часть теллура находится в шламе в элементарном состоянии. В катодный осадок теллур может попасть либо в результате катодного восстановления, либо механически—при захватывании кристаллами серебра малорастворимых соединений теллура. При содержании в анодном металле свыше $0,2\%$ Те процесс электролиза идет с выделением оксидов азота и образованием серых губчатых осадков. Последние образуются уже при содержании в электролите $16-30$ мг/л Те. Поэтому теллур следует возможно полнее удалять в предшествующих операциях.

Таким образом, для получения катодного серебра высокого качества и нормального течения процесса электролиза количество примесей в анодном металле не должно

превышать определенных значений. Практикой работы аффинажных заводов установлено, что содержание серебра в анодах должно быть не менее 750 проб, золота не свыше 200 проб и лигатуры не более 75 проб. Содержание теллура не должно превышать двух проб.

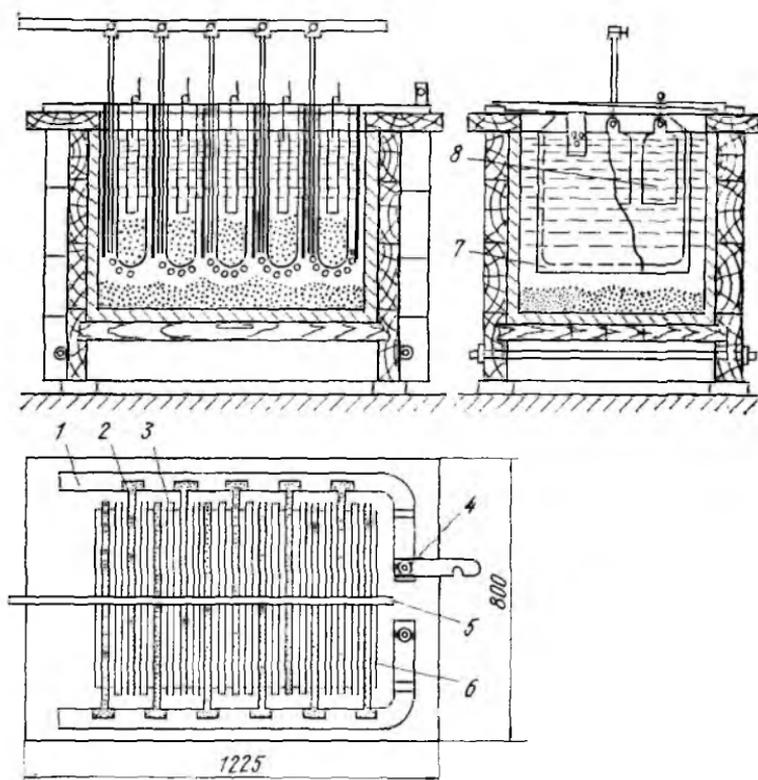


Рис. 126. Ванна для электролиза серебра с вертикальными электродами: 1 — шина; 2 — катоды штанги; 3 — чехлы; 4 — выключатель; 5 — воздушная труба с отводами для перемешивания; 6 — анодные штанги; 7 — катод; 8 — анод

Электролиз серебра обычно ведут в прямоугольных ваннах, изготовленных из винипласта или поливинилхлорида и заключенных в каркас из дерева, фибергласа и т. д. (рис. 126). Вместимость одной ванны составляет обычно 300—600 л.

На анодной штанге подвешивают от одного до трех анодов. Катод обычно делают один на всю ширину ванны. В качестве катодов применяют тонкие листы коррозионно-стойкой стали, титана, алюминия или серебра.

Силовые линии при электролизе распределяются неравномерно, концентрируясь в нижней части электродов. Поэтому нижняя часть анодов растворяется быстрее верхней. Во избежание этого аноды иногда отливают утолщенными книзу. Для лучшего контакта с токоподводящими шинами и снижения выхода анодных остатков удобно пользоваться сплошными анодами, отлитыми вместе с ушками для подвешивания в ванну. Аноды массой до 10 кг рассчитаны на растворение в течение 2—3 сут.

Процесс электролиза ведут круглосуточно. Серебро осаждается на катоде в виде крупнокристаллического, неплотно пристающего к катоду осадка. Кристаллы серебра растут в направлении к аноду, стремясь замкнуть электроды. Поэтому их периодически счищают вручную лопатками или непрерывно механическими скребками. Электролит перемешивают либо с помощью сжатого воздуха, подаваемого в ванну по винипластовым или стеклянным трубкам, либо механическими скребками одновременно со снятием катодного осадка. Упавшие на дно ванны кристаллы серебра периодически извлекают дырчатыми совками из алюминия. Иногда одну из боковых стенок ванны делают наклонной и по ней скребком выгребают катодное серебро. Применяют и другие методы разгрузки, в частности, непрерывную механическую разгрузку с помощью транспортера с лентой из полотна.

Во избежание загрязнения катодного серебра анодным шламом аноды помещают в чехлы из хлорвиниловой, терилоновой или другой ткани. При растворении анода шлам собирается внутри чехла, откуда его периодически выгружают.

Очевидно, что поскольку на катоде осаждается только серебро, а на аноде растворяются серебро и примеси, катодный выход по току заметно превышает анодный. Это приводит к тому, что электролит в течение электролиза постепенно обедняется серебром и обогащается примесями. Отработанный электролит выводят из ванн, заменяя свежим.

При выборе плотности тока исходят из условия получения чистых катодных осадков. При высоких плотностях тока вследствие повышенной анодной поляризации усиливается переход платиновых металлов в раствор, а следовательно, и их осаждение на катоде. Одновременно вследствие поляризации катода могут создаваться условия для восстановления на нем меди и теллура. Практически процесс ведут при плотностях тока от 200 до 600 А/м², при

этом чем грязнее аноды, тем ниже применяемая плотность тока. Температура электролита за счет тепла, выделяемого при прохождении тока, составляет 30—50 °С.

Катодный выход по току при нормальном ведении процесса составляет 94—96 %, напряжение на ванне 1—2,5 В.

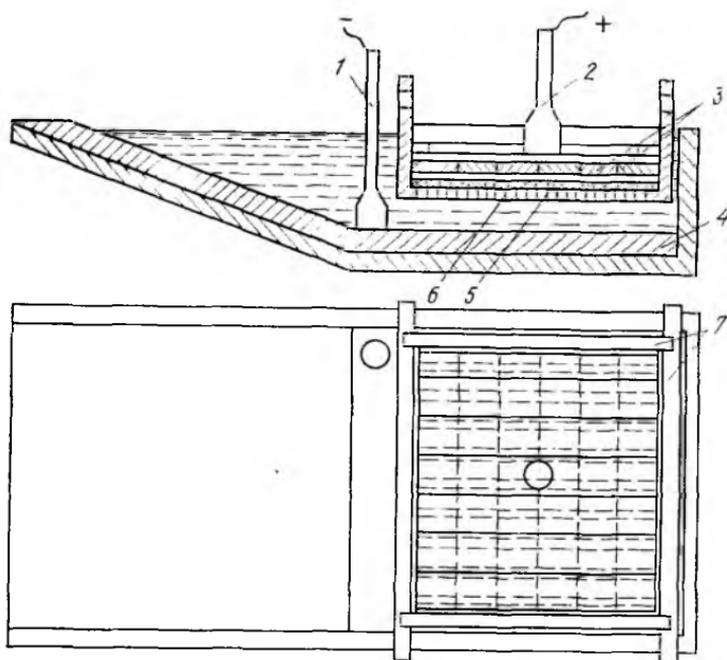


Рис. 127. Ванна для электролиза серебра с горизонтальными электродами:

1 — токоподвод к катоду; 2 — токоподвод к аноду; 3 — аноды; 4 — катод (графит); 5 — фильтровальная ткань; 6 — ложное днище; 7 — ящик для анодов

Расход электроэнергии колеблется от 0,3 до 0,6 кВт. ч на 1 кг аффинированного серебра.

Серебро, выгруженное из ванн, промывают последовательно разбавленной азотной кислотой и горячей водой, прессуют для удаления влаги и плавят в электрических высокочастотных печах в слитки. Чистота катодного серебра после переплавки составляет 999,7—999,9 проб.

Помимо ванн с вертикальным расположением электродов, известны ванны с горизонтальным расположением электродов. Ванна с горизонтальным расположением электродов (рис. 127) представляет собой плоский четырехугольный чан, изготовленный из поливинилхлорида или

кислотостойкой керамики. Одна из стенок ванны сделана наклонной. Катодом служит пластина из коррозионностойкой стали или графита, находящаяся на дне ванны. Над дном ванны устанавливают ящик, на ложное дно которого укладывают фильтровальную ткань (терилен, капрон) и сверху — в несколько слоев аноды. В ванне вместимостью 150 л может находиться до 50 кг анодов. Ток подводят с помощью тяжелых контактирующих грузов, к которым припаяны концы гибкого кабеля. Осадок серебра со дна ванны периодически выгребают скребком через наклонную стенку на фильтр, который подвозят к ванне на тележке. Расстояние между анодами и катодом составляет 100—120 мм. Ванны работают при анодной плотности тока 400—500 А/м². Вследствие большого межэлектродного расстояния напряжение на этих ваннах заметно выше, чем на ваннах с вертикальным расположением электродов и составляет 3,5—5 В. Так как принудительное перемешивание электролита не применяют, то катод работает в условиях заметной поляризации. В результате этого интенсифицируется восстановление ионов NO_3^- и катодный выход по току снижается до 87—93 %. Соответственно удельный расход электроэнергии возрастает до 1—1,5 кВт·ч на 1 кг катодного серебра.

Преимущества ванн с горизонтальным расположением электродов состоят в полноте срабатывания анодов, простоте устройства и удобстве обслуживания. К недостаткам электролизеров этого типа следует отнести их громоздкость и более высокий расход электроэнергии. Ванны с горизонтальными электродами применяют в качестве вспомогательных для переработки анодного скрапа ванн с вертикальными анодами, а также для переработки анодов с повышенным содержанием золота, растворение которых идет с большим выходом анодного шлама.

Помимо катодного серебра, продуктами электролиза являются также анодный скрап (в случае ванн с вертикальным расположением электродов), отработанный электролит и анодный шлак.

Анодный скрап, выход которого составляет примерно 15 % массы исходных анодов, тщательно очищают от приставшего к нему шлама и возвращают в плавку на аноды. Возможна также доработка анодных остатков в ваннах с горизонтальными электродами.

Отработанный электролит поступает в ванны так называемого предварительного электролиза. Анодами в этих ваннах служат низкопробные серебряные сплавы. В про-

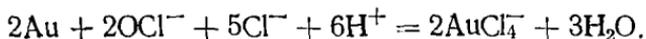
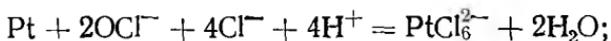
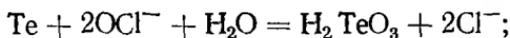
цессе предварительного электролиза происходит дальнейшее понижение концентрации серебра (которую можно понизить до 10 г/л) и повышение концентрации примесей. Оставшееся в растворе серебро осаждают хлоридом натрия. Хлористое серебро восстанавливают до металла цинковой пылью или железным порошком. Из обессеребренного электролита железом цементируют медь. Катодное серебро, получаемое в процессе предварительного электролиза, имеет недостаточно высокую пробу и поэтому вместе с цементным серебром поступает в плавку на аноды для основного электролиза.

Возможны и другие, более простые методы переработки отработанного электролита, в частности, цементация серебра на медных листах и последующая цементация меди железным скрапом.

Свежий электролит готовят растворением серебряного сплава (990-й пробы по сумме серебра и золота) в азотной кислоте плотностью 1,4, разбавленной 1:1. Общая схема процесса электролитического рафинирования серебра приведена на рис. 128.

Состав анодных шламов, получаемых при электролизе серебра, зависит от содержания золота в анодах и плотности тока. Чем выше содержание золота в анодах и плотность тока, тем богаче шлам по золоту. Обычно анодные шламы содержат 50—80 % Au. Основная примесь в шламе — серебро, в меньших количествах присутствуют медь, теллур, платиновые металлы и т. д. Схема переработки анодных шламов приведена на рис. 129.

Для отделения основного количества серебра шлам выщелачивают азотной кислотой, при этом в раствор переходит также некоторое количество платиновых металлов. Для более полного выделения платиноидов и теллура полученный нерастворимый остаток обрабатывают 10 %-ным раствором хлорной извести или гипохлорита кальция и затем крепкой соляной кислотой при нагревании. В раствор переходят теллур, а также платиновые металлы и небольшое количество золота:



Нерастворимый остаток, в котором содержание золота достигает 980 проб и более, направляют в плавку на золотые аноды для электролитического рафинирования золота.

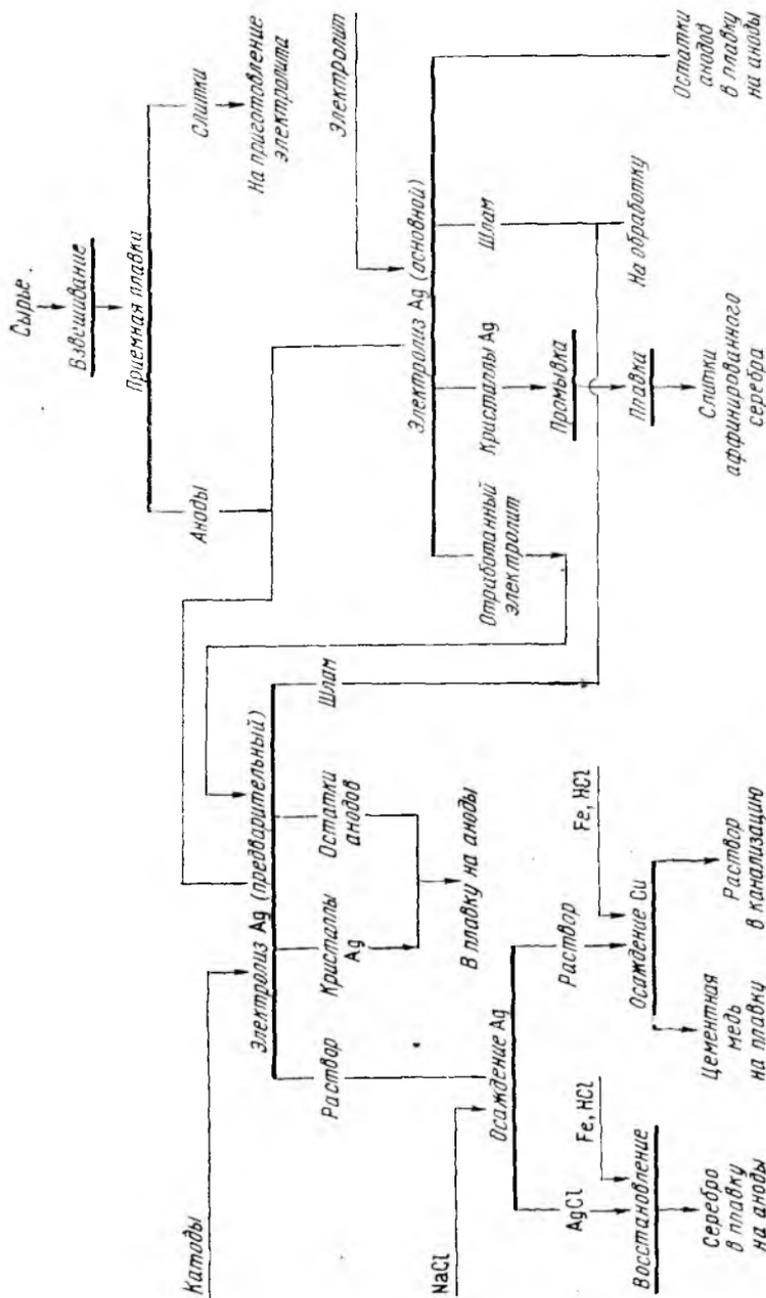


Рис. 128. Электролитическое рафинирование серебра

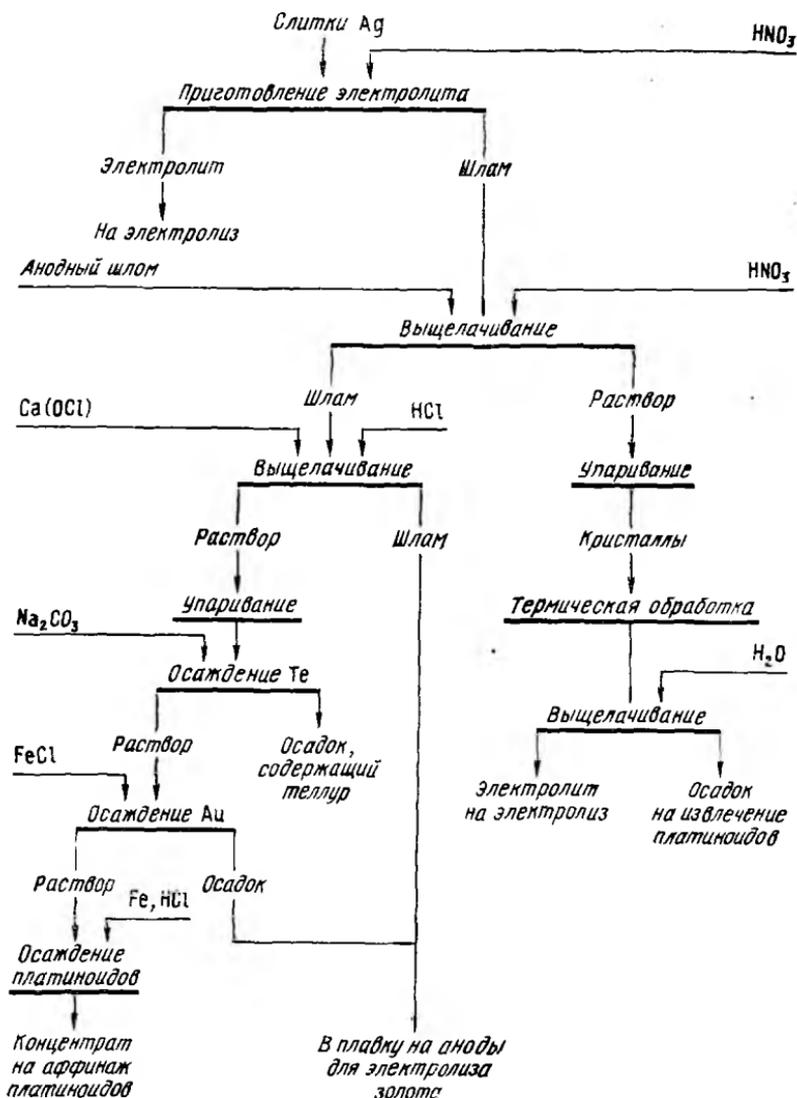
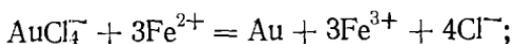


Рис. 129. Переработка анодных шламов электролиза серебра (поправка: на выщелачивание поступает $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, на осаждение Au подается FeCl_2)

Азотнокислые растворы, полученные при обработке шлама азотной кислотой, получают при обработке шлама азотной кислотой, упаривают до содержания серебра 800—1000 г/л и кристаллизуют. Маточные растворы вновь направляют на упаривание, а выпавшие кристаллы

нагревают до 300 °С. При этой температуре азотнокислое серебро плавится (температура плавления 208 °С) без разложения, тогда как азотнокислые соли неблагородных металлов разлагаются с образованием нерастворимых в воде оксидов и основных солей. В нерастворимое состояние переходят также платиновые металлы. Расплав выливают в воду для выщелачивания азотнокислого серебра. Полученный раствор используют в качестве электролита. Нерастворимый остаток оксидов и основных солей служит материалом для извлечения платиновых металлов.

Раствор, содержащий теллур, платиновые металлы и часть золота, упаривают, а затем нейтрализуют содой для осаждения теллура в виде TeO_2 . Золото осаждают хлористым железом, а платиноиды цементируют металлическим железом:



В последнее время со стороны промышленности растет спрос на металлы высокой чистоты. В частности, для ряда отраслей техники требуется серебро 999,99-й и даже 999,999-й проб.

Серебро высокой чистоты получают электролизом в три цикла. Электролит содержит 120—150 г/л Ag и около 1 % свободной HNO_3 . Электролиз ведут в небольших ваннах из винилпласта. Плотность тока в первом цикле электролиза 400 A/m^2 , во втором и третьем 250—300 A/m^2 .

Электролит для первого цикла готовят растворением металла пробы 999,9. В качестве анодов берут той же чистоты аффинированное серебро. Катодное серебро первого цикла плавят в специальной печи в тиглях из чистого графита. Оно служит для приготовления анодов и электролита второго цикла. Электролит для второго цикла готовят растворением полученного серебра в разбавленной 1 : 1 химически чистой HNO_3 . Полученный раствор упаривают до содержания серебра 1200—1300 г/л и охлаждают. Выпавшие кристаллы отделяют от маточного раствора, загружают в серебряный сосуд и прокалывают при 300 °С. Расплав сливают в воду, перемешивают и дают отстояться. Раствор отфильтровывают и заливают в электролизные ванны. В качестве анодов второго цикла берут серебро, полученное в первом цикле.

Аноды и раствор для третьего цикла готовят из серебра второго цикла.

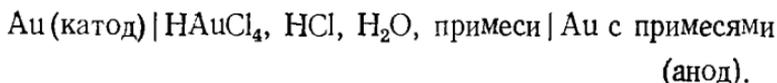
Полученный в третьем цикле катодный осадок переплавляют в тиглях из чистого графита и анализируют спектральным методом.

Серебро высокой чистоты получают в специальном помещении, тщательно охраняемом от пыли и газов, которые могут попасть в него из других цехов. Все оборудование изготавливают из винилпласта, фарфора, серебра. В качестве реактивов применяют химически чистую азотную кислоту и воду, подвергнутую двукратной перегонке (бидистиллят).

§ 4. Электролитическое рафинирование золота

Аффинаж золота электролизом позволяет получать металл высокой чистоты.

Аноды отливают из рафинируемого сплава, содержащего в качестве примесей серебро, платиновые металлы и некоторые неблагородные металлы. Электролитом служит водный раствор золотохлористоводородной кислоты с добавкой соляной кислоты:



Золотохлористоводородная кислота является сильной и полностью диссоциирует на ионы:



В свою очередь анионы AuCl_4^- частично диссоциируют с образованием катионов Au^{3+} :

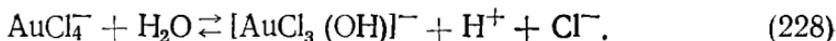


Однако константа диссоциации K_d этого комплекса очень мала:

$$K_d = \frac{[\text{Au}^{3+}][\text{Cl}^-]^4}{[\text{AuCl}_4^-]} = 5 \cdot 10^{-22}, \quad (227)$$

т. е. равновесие реакции (226) смещено влево.

В водном растворе ионы AuCl_4^- могут подвергаться гидролизу:



Однако в кислом растворе гидролиз практически не идет.

Таким образом, можно считать, что золото в электролите находится в форме аниона AuCl_4^- .

Основной катодный процесс при электролитическом рафинировании золота представляет собой восстановление анионов AuCl_4^- до металлического золота:

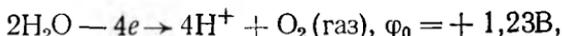
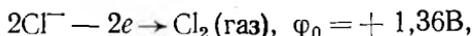


Стандартный потенциал этого процесса равен $+0,99$ В, поэтому конкурирующий с ним процесс восстановления водорода практически исключен.

На аноде происходит растворение рафинируемого сплава с переходом золота в раствор:



Так как стандартные потенциалы хлора и кислорода значительно электроположительнее, чем потенциал золота:



то выделение их на аноде в нормальных условиях электролиза невозможно. Однако характерная и весьма важная особенность анодного поведения золота — его склонность к пассивированию. При переходе золота в пассивное состояние растворение анода прекращается, потенциал его смещается в положительную сторону и достигает такой величины, при которой становится возможным выделение газообразного хлора¹.

Явление пассивирования крайне нежелательно: на аноде вместо полезного процесса растворения золота происходит вредный процесс — окисление ионов хлора, приводящее к обеднению электролита золотом и отравлению атмосферы цеха.

На рис. 130 приведены поляризационные кривые анодного растворения золота. Как видно из этих данных, переход золота в пассивное состояние зависит от температуры электролита и особенно от концентрации в нем соляной кислоты. Так, если в 0,1 М растворе HAuCl_4 , не содержащем свободной соляной кислоты, золото становится пассивным при 20 °С уже при весьма низких плотностях тока (рис. 130, кривая б), то в том же растворе, но содержащем 1 г-экв/л HCl , золото остается активным, даже при плот-

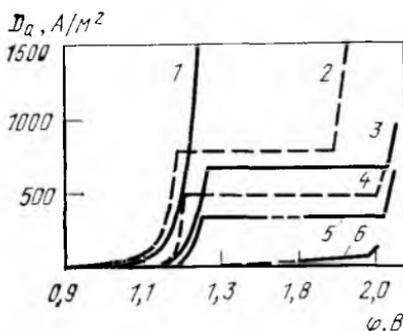


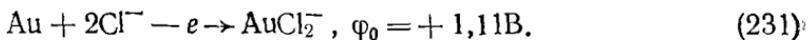
Рис. 130. Поляризационные кривые анодного растворения золота в 0,1 М растворе HAuCl_4 при различных концентрациях HCl и температурах:

1 — 1 М HCl , 20 °С; 2 — 0,1 М HCl , 80 °С; 3 — 0,25 М HCl , 20 °С; 4 — 0,1 М HCl , 50 °С; 5 — 0,1 М HCl , 20 °С; 6 — без HCl , 20 °С

¹ Хотя потенциал кислорода электроотрицательнее потенциала хлора, при пассивировании золотого анода на нем выделяется хлор, так как перенапряжение его на золоте меньше, чем перенапряжение кислорода.

ностях тока 1500 А/м^2 (рис. 130, кривая 1). Следовательно, во избежание пассивирования анода и выделения на нем хлора необходимо иметь достаточно высокую кислотность и температуру электролита. При этом, чем выше применяемая анодная плотность тока, тем больше должно быть в электролите соляной кислоты и тем выше должна быть его температура. Повышение концентрации соляной кислоты и температуры, помимо устранения пассивации золота, ведет к увеличению электропроводности электролита и, следовательно, к уменьшению расхода электроэнергии.

Другой весьма существенной особенностью электролиза золота является то, что при растворении анода золото переходит в раствор не только в виде аниона AuCl_4^- , но и в виде аниона AuCl_2^- :

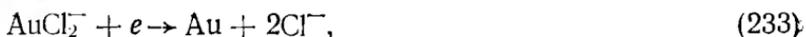


Но так как электрохимический эквивалент одновалентного золота больше, чем трехвалентного, то анодный выход по току в расчете на трехвалентное золото оказывается выше 100 %.

Подобно тому, как это происходит в известном процессе электролиза меди, между анионами AuCl_4^- и AuCl_2^- устанавливается равновесие:



Однако константа равновесия этой реакции в отличие от константы равновесия аналогичной реакции между ионами Cu^{2+} и Cu^+ имеет значительно меньшую величину. Поэтому концентрация анионов AuCl_2^- в электролите довольно значительна и вполне соизмерима с концентрацией анионов AuCl_4^- . Это приводит к тому, что на катоде существенное развитие получает процесс восстановления AuCl_2^- .



вследствие чего катодный выход по току в расчете на трехвалентное золото также превышает 100 %.

В реальных условиях электролитического рафинирования концентрация образующихся на аноде анионов AuCl_2^- превышает равновесную величину, вследствие чего равновесие приведенной выше реакции диспропорционирования смещается вправо, и часть золота в виде тонкого порошка выпадает в анодный шлам. Извлечение золота из шлама требует дополнительных операций, поэтому стремятся предот-

вратить образование порошкового золота. Практикой установлено, что переход золота в шлам уменьшается с повышением плотности тока.

И, наконец, третьей характерной особенностью электролитического рафинирования золота является то, что его обычно проводят при переменном асимметричном токе (процесс Вольвилля). Для этого последовательно с генератором постоянного тока включают генератор переменного

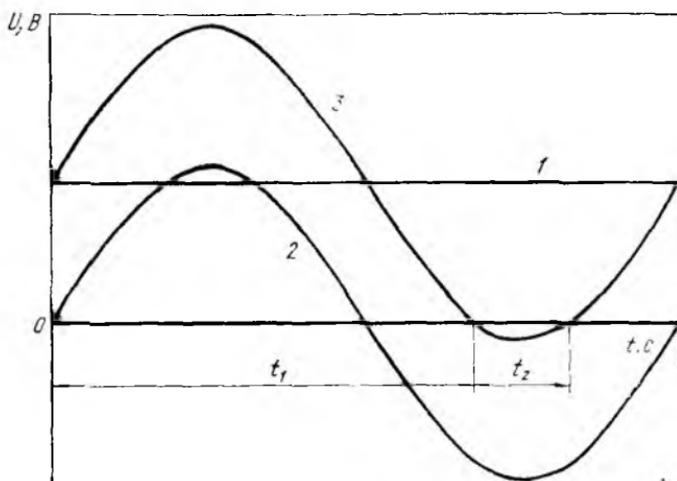
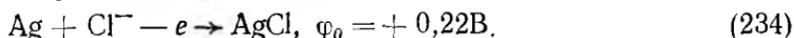


Рис. 131. Асимметрический ток:
1 — постоянный ток; 2 — переменный ток; 3 — асимметрический ток

го тока с э. д. с., немного превышающей э. д. с. постоянного тока (рис. 131).

Необходимость применения асимметричного тока вызвана специфическим поведением серебра при растворении анодного сплава. Будучи значительно электроотрицательнее золота, серебро легко окисляется на аноде, образуя нерастворимый хлорид серебра:



Если процесс электролиза вести с применением постоянного тока, хлористое серебро покрывает анод толстой коркой, вследствие чего прекратится растворение золота, и на аноде начнет выделяться газообразный хлор. Применение асимметричного тока позволяет избежать эти трудности.

При использовании асимметричного тока на аноде чередуются полупериоды положительного знака (см. рис. 131, отрезок t_1) с более короткими полупериодами отрицатель-

ного знака (отрезок t_2). При анодной поляризации происходит растворение сплава и образование пленки хлористого серебра. Во время катодной поляризации пленка AgCl теряет сцепление с анодом и падает на дно ванны, переходя в анодный шлам. Причина этого явления заключается, по-видимому, как в частичном восстановлении хлористого серебра до металла (в листах соприкосновения с анодом), так и в быстром и значительном изменении межфазного поверхностного натяжения на поверхности анода, происходящем при изменении поляризации.

Применяя асимметрический ток, можно вести электролиз сплавов, содержащих до 20 % Ag . При этом $U_{\text{пер}} : U_{\text{пост}}$ должно быть тем больше, чем больше содержание серебра в анодах.

Величина суммарной силы асимметрического тока может быть рассчитана следующим образом:

$$i_c = \sqrt{i_{\text{пер}}^2 + i_{\text{пост}}^2}, \quad (235)$$

где i_c — суммарная сила асимметрического тока, А; $i_{\text{пер}}$, $i_{\text{пост}}$ — силы тока переменной и постоянной составляющих соответственно, А.

Аналогично рассчитывают суммарное напряжение асимметрического тока.

Если содержание серебра в анодах невелико (менее 5—6 %), то электролиз золота можно вести, применяя обычный постоянный ток. В этом случае хлористое серебро легко падает в анодный шлам, не образуя прочной пленки.

Помимо серебра, в золотых анодах обычно присутствуют медь, свинец, висмут, теллур, железо, олово, мышьяк, сурьма, платина, палладий. Механизм растворения такого многокомпонентного сплава очень сложен и далеко не изучен. Медь, значительно более электроотрицательная, чем золото, переходит в раствор, и ее накапливание в электролите после известного предела создает опасность совместного разряда меди и золота. Поэтому при большом содержании меди в анодах (свыше 2 %) приходится часто менять электролит. Допустимое содержание меди в электролите составляет 90 г/л.

Еще более электроотрицателен свинец. Растворяясь на аноде в первую очередь, он остается в электролите в концентрациях, определяемых растворимостью PbCl_2 . При насыщении электролита хлоридом свинца на аноде может образоваться пленка твердой соли PbCl_2 , которая будет отлагаться совместно с хлоридом серебра, вызывая пассив-

ность анода. Если содержание серебра и свинца в сумме не превышает 13 %, аноды не пассивируются.

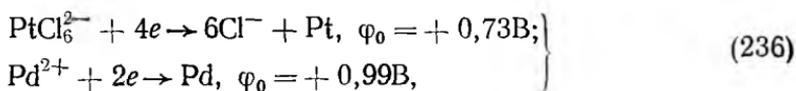
Висмут, как и свинец, легко растворяется на аноде и содержание его в сплаве до 0,3 % не вызывает затруднений. При совместном присутствии в золотом сплаве 0,6 % Bi , 0,9 % Pb и 12 % Ag анод пассивируется плотной пленкой, которая образуется из солей этих металлов. В присутствии серы небольшие количества свинца и висмута вызывают частичную или даже полную пассивность анода. Так, установлено, что сплавы, в которых присутствует 3,6—10,1 % Pb и 2,16—6,87 % S , при электролитическом растворении покрываются плотной пленкой сернистых соединений, сильно затрудняющей растворение. Сплавы с $\sim 13\%$ Pb , $\sim 3\%$ Bi и $\sim 12\%$ S совсем нерастворимы под током.

При содержании в сплавах сульфидов свинца и висмута рекомендуется предварительно окислить сплав, добавляя марганцевоокислый калий в расплавленный металл в количестве, в 3—5 раз превышающем теоретически необходимое для реакции окисления серы. При плавке в качестве покрывки добавляют соду.

Теллур растворяется на аноде и накапливается в электролите. При значительном содержании теллура в электролите ухудшается качество катодных осадков.

Вредной примесью при электролизе является железо. Переходя в раствор в виде ионов Fe^{2+} , оно восстанавливается из электролита золото и повышает его содержание в шламе.

Олово, мышьяк и сурьма, находясь в сплаве в небольших количествах (до 0,05 %), хорошо растворяются и затруднений не вызывают. Платина и палладий растворяются на аноде, образуя платинохлористоводородную кислоту и хлористый палладий. Так как стандартные потенциалы этих металлов близки к стандартному потенциалу золота:



то при чрезмерном накоплении в растворе их осаждение может начаться на катоде совместно с золотом. Предельно допустимая концентрация платины в электролите составляет 50 и палладия 15 г/л. Рутений, родий, осмий и иридий (если они присутствуют в анодах) полностью переходят в шлам.

Электролиз золота ведут в небольших ваннах из фарфора или винипласта вместимостью 20—65 л.

В отечественной практике применяют фарфоровые ванны вместимостью 25 л. В качестве катодов используют золотую жесь толщиной 0,1—0,25 мм, изготовляемую прокаткой чистого электролитного золота. Для придания катодам жесткости их подвергают рифлению на специальном прессе. В ванны (рис. 132) подвешивают 18 катодов (на рисунке не показаны) на шести штангах (по три катода в ряд) и 15 анодов на пяти штангах (по три анода в ряд). Масса

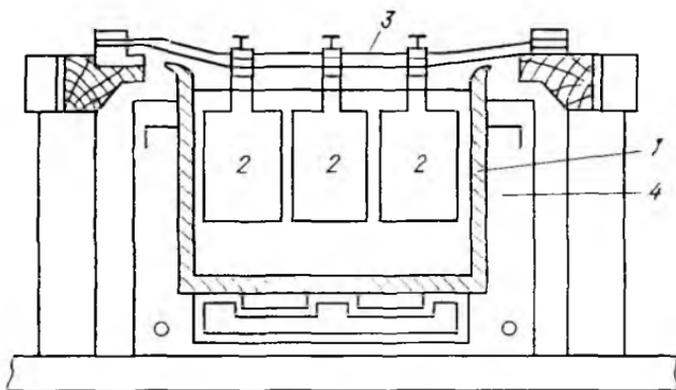


Рис. 132. Ванна для электролиза золота:

1 — фарфоровый корпус; 2 — аноды; 3 — штанга для подвески анодов; 4 — водяная баня

одного анода составляет примерно 2 кг. Аноды подвешивают к штангам с помощью золотых ленточек, вплавленных в металл при отливке анодов. Для поддержания необходимой температуры электролита ванны устанавливают в водяных банях. Электролит перемешивается сжатым воздухом, подаваемым в ванны по стеклянным трубкам. Так как при электролизе выделяется хлор, ванны помещают в специальном вытяжном шкафу. Ток подводят снаружи шкафа по медным шинам, а внутри — серебряным как более стойким в атмосфере хлора. Из серебра же делают штанги для подвески электродов.

Электролит содержит 70—200 г/л Au и 40—100 г/л HCl. Температура электролита 50—60°C. Электролиз ведут асимметрическим током плотностью 600—1500 А/м². Сила переменного тока обычно на 10 % выше, чем постоянного. Напряжение на ванне 0,5—1 В. Золото осаждается на катоде в виде плотного блестящего осадка. Катоды разгружают 3—4 раза в сутки в зависимости от плотности применяемого тока.

Катодное золото промывают горячей водой, очищают щетками, обрабатывают соляной кислотой или аммиаком (для растворения случайно приставших частиц хлорида серебра), снова промывают водой, сушат и плавят в индукционной печи в слитки. Чистота катодного золота 999,8—999,9 пробы. Основными примесями в нем являются серебро, медь, железо.

Анодный шлам выгружают из ванн и отмывают водой от электролита. Промывные воды используют для доливки ванн. Шлам загружают в сетчатый серебряный барабан, помещенный в наполненную водой ванну. При вращении барабана хлорид серебра через отверстия смывается в ванну, а более крупные частицы золотого анодного скрапа и дендриты катодного золота остаются в барабане. Золотые остатки сушат и возвращают в плавку на аноды. Хлористое серебро восстанавливают железным скрапом или порошком в солянокислой среде, промывают водой и плавят в аноды для серебряного электролиза.

Выход анодного скрапа при электролизе золота зависит от чистоты анодов и колеблется от 10 до 20 % массы исходных анодов. Так же, как и шлам, остатки анодов отмывают в сетчатом барабане от хлорида серебра и электролита, сушат и плавят в аноды.

В процессе электролиза электролит обогащается примесями и обедняется по золоту. При работе на грязном электролите возможно загрязнение катодных осадков вследствие соосаждения примесей. Помимо этого, при загрязнении электролита на катоде начинается рост дендритов, что приводит к замыканию электродов, а на аноде — кристаллизация солей, ведущая к пассивации анодов. Электролит негоден к дальнейшему использованию, если концентрация золота в нем ниже 100 г/л, а концентрация примесей выше следующих пределов, г/л: 90 Cu, 50 Pt, 15 Pd, 1,5 Pb, 4 Te, 2 Fe.

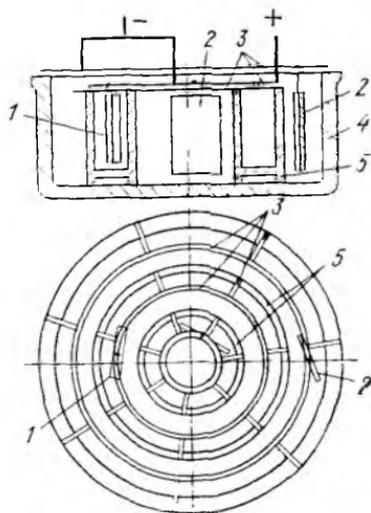


Рис. 133. Ванна для приготовления электролита:

1 — анод; 2 — катод; 3 — рамки для подвески электродов; 4 — фарфоровый корпус; 5 — диафрагма

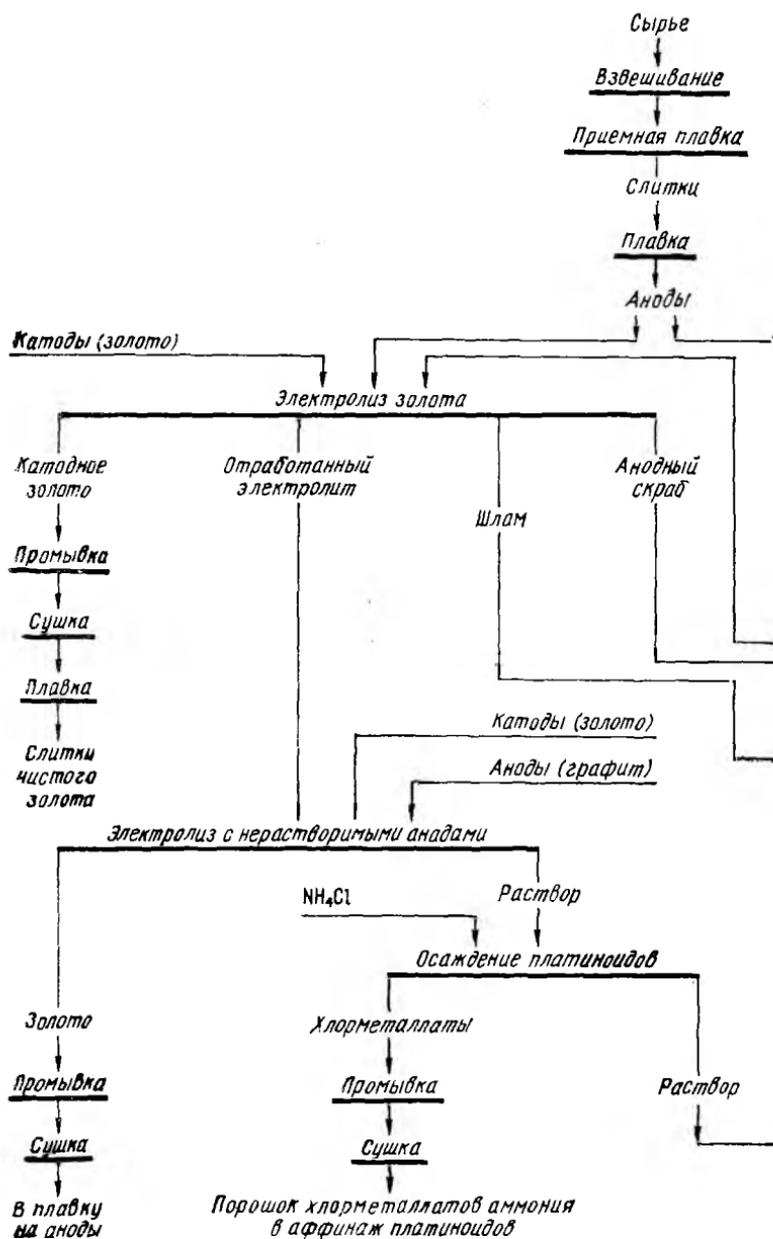
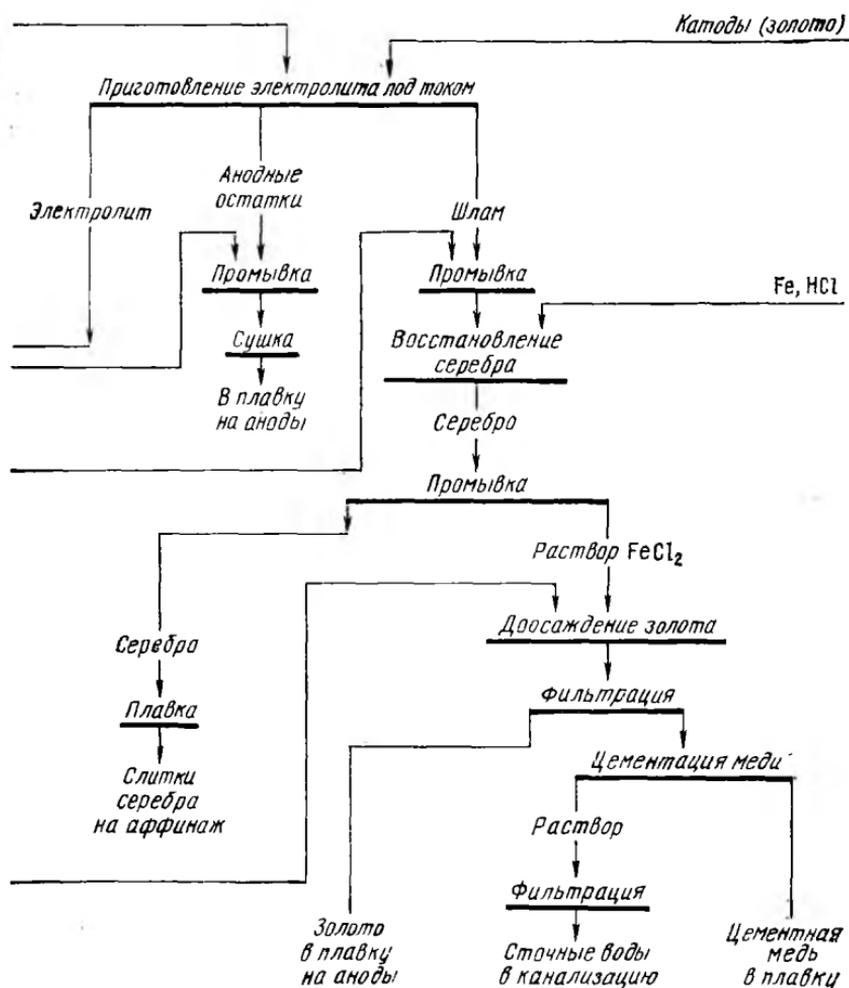


Рис. 134. Электролитическое

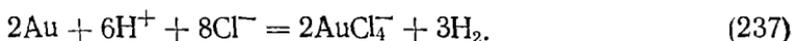
Для переработки отработанный электролит заливают в специальные ванны, где электролизом с нерастворимыми анодами из него извлекают большую часть золота. Катодами служат тонкие золотые пластины, аноды изготавливают из графита. Процесс ведут, применяя постоянный ток плотностью 200—500 А/м². Из полученного раствора хлористым аммонием осаждают платину и палладий (о химизме процесса см. гл. XXV, § 2), а затем с помощью раствора хлористого железа доосаждают остатки золота. Медь центрируют железом.



рафинирование золота (поправка: анодный скрап)

Возможны и другие методы переработки отработанного электролита, в частности, с применением ионообменных смол.

Свежий электролит готовят электрохимическим растворением относительно чистых сплавов золота, получаемых чаще всего в результате обработки анодного шлама серебряного электролиза. Растворение ведут в специальных ваннах круглой формы (рис. 133), снабженных диафрагмами из пористого фарфора, глины или ионообменной пленки. В диафрагму завешивают 6—8 анодов и заливают соляную кислоту плотностью 1,19, разбавленную водой в отношении 3 : 1. По обе стороны от диафрагмы подвешивают катоды — тонкие пластины из золота или графита. В катодное пространство заливают более разбавленную (1 : 3) соляную кислоту. При пропускании постоянного тока на аноде растворяется золото, на катоде — восстанавливается водород. Суммарная реакция выражается следующим уравнением:



Процесс ведут с помощью постоянного тока плотностью 800—2000 А/м². Напряжение на ванне для диафрагмы из ионообменной пленки составляет до 4 В, для диафрагмы из глины — до 14 В. Температура электролита 60—90 °С.

Полученный раствор содержит 200—300 г/л Au и 45—80 г/л соляной кислоты. Его разбавляют водой и заливают в ванны основного электролиза. Свежий электролит можно также готовить растворением катодного золота в соляной кислоте при пропускании газообразного хлора.

Общая схема электролитического рафинирования золота показана на рис. 134.

Достоинством процесса электролитического рафинирования золота является не только возможность получения высокочистого металла, удовлетворяющего требованиям современной техники, но и попутное извлечение платиновых металлов, теряемых при аффинаже хлорированием. В ЮАР электролитическому рафинированию подвергают часть золота, прошедшего аффинаж хлорированием. При этом на электролиз направляют предпочтительно те партии золота, в которых содержатся платиновые металлы.

§ 5. Кислотные методы аффинажа

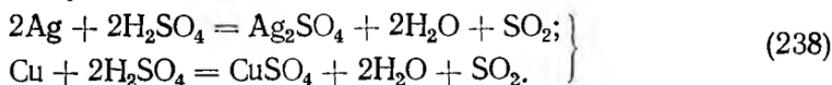
Эти методы заключаются в обработке сплавов благородных металлов различными кислотами, причем примеси и один из благородных металлов переходят в раствор, а второй остается в нерастворимом остатке.

Способ очистки при помощи азотной кислоты основан на избирательном растворении серебра. Для полного разделения металлов необходимо, чтобы содержание серебра в сплаве по меньшей мере в два (а лучше в три) раза превышало содержание золота. При этом условии обработка сплава горячей азотной кислотой позволяет нацело перевести серебро в раствор, а золото оставить в нерастворимом остатке. Такие примеси, как медь, свинец, платина и палладий, также переходят в раствор. Если в сплаве присутствуют олово, сурьма или мышьяк, то его следует предварительно переплавить с селитрой или подвергнуть купелированию для отделения этих элементов.

Перешедшее в раствор серебро осаждают в виде хлорида, восстанавливают металлическим железом или цинком и переплавляют в слитки. Золотой остаток промывают, сушат и плавят в слитки. Проба золота может быть доведена до 998-й.

Вместо азотной кислоты для растворения сплавов можно использовать концентрированную серную кислоту (способ д'Арсе). Как и в предыдущем методе, количество серебра в исходном сплаве должно быть примерно втрое больше золота, а меди не более 7,5 %. Иначе разварка сплава затрудняется, так как на его поверхности отлагается сульфат меди, мало растворимый в концентрированной серной кислоте. Поэтому же содержание свинца в сплаве не должно превышать 0,25 %. Если неблагородных металлов содержится больше, то пробу металла предварительно повышают, применяя плавку с селитрой или купелирование.

Гранулированный или отлитый в тонкие пластины сплав загружают в чугунные котлы и заливают концентрированной серной кислотой. При нагревании серебро, медь и другие неблагородные металлы переходят в раствор:



Золото остается в нерастворимом остатке.

По окончании процесса сернистый раствор сливают, а оставшийся золотой осадок для окончательной очистки обрабатывают новой порцией концентрированной серной кислоты.

Полученное в результате этих операций золото промывают, сушат и переплавляют в слитки 996—999-й пробы. Из сернистого раствора, содержащего серебро, медь и небольшое количество других металлов, с помощью металлической меди при нагревании осаждают серебро.

В некоторых случаях для использования свободной серной кислоты из горячих растворов охлаждением выкристаллизовывают сернистое серебро. Маточный раствор сливают и, добавив свежую кислоту, применяют для разваривания новой порции сплава. Кристаллы сернистого серебра растворяют в горячей воде и восстанавливают железом. Восстановленное серебро тщательно промывают горячей водой, сушат и плавят в слитки 980—990-й пробы.

Способ очистки при помощи царской водки применим лишь к сплавам, содержащим небольшое количество серебра. Подлежащий очистке гранулированный сплав обрабатывают при нагревании царской водкой. Золото переходит в раствор, образуя золотохлористоводородную кислоту, а серебро в форме хлорида остается в нерастворимом остатке. Из осадка хлористого серебра получают металлическое серебро, пользуясь каким-либо рассмотренным выше способом. Золотосодержащий раствор сливают, выпаривают досуха для удаления азотной кислоты, соли растворяют в воде, полученный раствор отфильтровывают и с помощью восстановителей (например, щавелевой кислоты или железного купороса)

осаждают из него металлическое золото. После промывки золото сплавляют в слитки 998—999-й пробы.

Кислотные методы аффинажа громоздки, дороги и не позволяют получать благородные металлы той степени чистоты, которая необходима для современной промышленности. Из-за этих недостатков кислотные методы в настоящее время применяются ограниченно. Иногда их используют для предварительного разделения благородных металлов перед окончательным аффинажем их электролитическим методом.

§ 6. Унос драгоценных металлов с отходящими газами литейных и электролизных цехов и очистка газов

В процессе аффинажа благородных металлов плавят сырье, аффинированное золото и серебро и ряд полупродуктов, к которым относятся анодный шлам, цементное золото, восстановленное и цементное серебро, остатки анодов золотого и серебряного электролиза и т. д.

Драгоценные металлы уносятся с отходящими газами плавильных цехов вследствие механического выноса частиц шихты и летучести драгоценных металлов при высоких температурах.

Механический унос шихты с отходящими газами неизбежен, особенно при плавке сыпучих материалов.

Унос вследствие летучести при плавке материалов также неизбежен и зависит от температуры плавления, величины поверхности испарения, состава сплава и характера примесей, а также от характера и состава атмосферы плавки. Летучесть увеличивается при образовании летучих соединений благородных металлов: хлорида серебра, хлорного золота, селенидов и теллуридов золота и серебра, а также с уменьшением поверхностного натяжения расплавленных металлов вследствие растворения в них других металлов и газов.

С целью уменьшения пыле- и газообразования и сокращения уноса драгоценных металлов при плавке необходимо:

- 1) все материалы, содержащие драгоценные металлы, плавить в электропечах;
- 2) сыпучие материалы плавить под крышкой, состоящей из флюсующих материалов (соды и буры);
- 3) при плавке поддерживать минимально необходимую температуру;
- 4) перед плавкой сыпучих материалов, содержащих летучие соединения, предварительно удалять их выщелачиванием.

Пыль отходящих газов литейных цехов содержит 0,15—0,3 % Au, 2—4 % Ag и улавливается в трубчатых электрофильтрах, работающих по сухой схеме. Коэффициент полезного действия электрофильтров по золоту 95—98 и по серебру 94—96 %. При хорошем состоянии электрофильтров и поступлении газов, не содержащих сажи, степень улавливания может достигнуть 98—99 % как по золоту, так и по серебру. Присутствие в газах сажи снижает степень улавливания до 70—80 %. Степень улавливания по золоту обычно на 1—2 % выше, чем по серебру.

В электролизных цехах ведут электролиз золота и серебра, приготавливают золотой и серебряный электролиты, выпаривают растворы, прокаливают азотнокислые соли и др. При протекании гидротемаллургических и электрохимических процессов при повышенных температурах выделяется значительное количество газов, а также образуются мельчайшие брызги, возгоны и туманы растворов, содержащие драгоценные металлы. Концентрация драгоценных металлов в отсасываемых вытяжными вентиляторами газов серебряного электролиза следующая, мг/м³: 0,01—0,02 Au, 0,54—1,51 Ag. В отходящих газах золотого электролиза содержится, мг/м³: 0,04—0,11 Au, 0,006—0,01 Ag.

Для улавливания драгоценных металлов из отходящих газов электролизных цехов применяют фильтры, в которых фильтрующим материалом служит стекловата. Степень улавливания ватных фильтров в зависимости от концентрации металла в поступающих газах колеблется от 80 до 95 %. Чем выше концентрация драгоценных металлов в газах, тем выше степень улавливания ватного фильтра.

Периодически, по мере насыщения стеклянной ваты пылью, ее заменяют. Отработанную вату из фильтра электролиза золота выщелачивают царской водкой, промывают водой, сушат и плавят. Отработанную вату из фильтра электролиза серебра промывают горячей водой, сушат и плавят. Растворы после выщелачивания и промывки опробуют на содержание драгоценных металлов.

§ 7. Безвозвратные потери благородных металлов при аффинаже

В процессе аффинажа золота и серебра неизбежны безвозвратные потери благородных металлов из-за невозможности абсолютной очистки отходящих газов и сбрасываемых растворов, а также в связи с выбросом растворов и газов, содержащих незначительные количества драгоценных металлов, очистка которых экономически невыгодна. При переработке сырья, содержащего благородные металлы, безвозвратные потери должны быть минимальными. Для снижения безвозвратных потерь необходимо:

- 1) знать все источники безвозвратных потерь и причины их возникновения;
- 2) систематически учитывать и контролировать основные каналы потерь;
- 3) повышать степень очистки отходящих газов и сбрасываемых растворов;
- 4) допускать сброс растворов технологических цехов только после подтверждения полного отсутствия в них драгоценных металлов.

Безвозвратные потери зависят от количества и характера перерабатываемого сырья и правильности ведения технологического процесса. В среднем они составляют 0,002—0,003 % по золоту и 0,004 % по серебру.

§ 8. Обработка отходов производства

В процессе аффинажа сплавов лигатурного золота и серебра получают отходы производства, так называемые сора, содержащие драгоценные металлы в виде металллических включений и солей.

В зависимости от характера соров и содержания в них драгоценных металлов различают три группы отходов:

- 1) технологические, содержащие драгоценные металлы в виде металллических включений различной крупности. К ним относятся шлаки от плавки всех видов металла, шамотовые и магнезитовые выломки футеровок печных агрегатов, бой графитовых и шамотных тиглей, сора, получаемые в результате проводимых ремонтов зданий плавильных цехов;

- 2) электролизных цехов, которые могут содержать драгоценные металлы в виде растворимых солей: бой фарфорового оборудования, метлахская пилка с полов и футеровок, штукатурка электролизных отделений и др.;

- 3) получаемые в результате проведения строительных работ в отдельных частях здания, не соприкасающиеся непосредственно с благородными металлами.

Технологические сора первой группы перерабатывают гравитационными методами обогащения и гидрометаллургическим способом.

Плотность шлаков, поступающих на переработку, 2,7. Драгоценные металлы в шлаках содержатся в виде отдельных королек сплава различного состава. Размер королек колеблется от нескольких микрон до нескольких миллиметров. Плотность графита 2,1, шамота 2,5. Драгоценные металлы в графите и шамоте присутствуют в виде королек и сплесков, а также в виде конденсированных паров в стенках тиглей и футеровках печей.

Содержание драгоценных металлов в поступающих на обработку сорах зависит от правильного ведения технологического процесса и культуры производства и колеблется по золоту 300—850 и по серебру 1500—4500 г/т.

При обработке соров гравитационными методами обогащения извлечение золота составляет 80—90, серебра 70—80%. Хвосты, содержащие не более 150 и 1500 г/т золота и серебра соответственно, отправляют на медеплавильные заводы для дальнейшего извлечения из них благородных металлов.

Отходы производства второй группы подвергают выщелачиванию в царской водке или азотной кислоте, затем сушат, дробят, измельчают, просеивают через сито с отверстиями 2 мм, опробуют и отправляют на медеплавильный завод для дальнейшего извлечения из них драгоценных металлов. После выщелачивания в сорах присутствует 100—600 и 500—3000 г/т золота и серебра соответственно.

Строительные сора дробят, измельчают, просеивают, опробуют и отправляют на медеплавильный завод. Содержание драгоценных металлов в них может составлять 20—500 и 200—1200 г/т золота и серебра.

§ 9. Контроль технологического процесса и баланс драгоценных металлов

При работе с материалами, содержащими драгоценные металлы, особое значение приобретает учет металлов по всем стадиям предварительного процесса.

Теоретически количество поступающего с сырьем металла должно быть равно количеству металла, содержащегося в продуктах аффинажа. Практически в балансе металла бывают невязки как минусовые, так и плюсовые, величина которых зависит от точности опробования, анализов, механических и безвозвратных потерь, точности и количества взвешиваний.

Для установления фактического наличия драгоценных металлов на аффинажном заводе в течение всего года осуществляют опробование всех видов поступающего сырья, готовой продукции, полупродуктов и отходов производства, а также их взвешивание. Кроме того, определяют безвозвратные потери по установленным каналам.

В конце каждого года проводят инвентаризацию, во время которой производство останавливают, а все имеющиеся продукты доводят до состояния, при котором можно с наибольшей точностью выполнить опробование и анализ их на содержание драгоценных металлов. В период инвентаризации взвешивают все металлы — золото и металлы платиновой группы с точностью до 0,1 г, серебро с точностью до 1,0 г. Параллельно с технологическим контролем ведут строгий бухгалтерский учет содержания драгоценных металлов во всех применяемых продуктах по движению металлов в производстве. Драгоценные металлы учи-

тывают по основным технологическим операциям опробованием продуктов производства, их анализом и взвешиванием.

Инвентаризация и составление металлургического баланса имеет важное значение не только с точки зрения учета продуктов производства по отдельным стадиям переработки металлов, но и для дальнейшего совершенствования технологического процесса, методов пробоотбора и анализа всех продуктов производства.

Глава XIX

ПРОИЗВОДСТВО ВТОРИЧНЫХ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА

Широкое применение золота, серебра и платины в постоянно развивающихся различных областях народного хозяйства требует вовлечения в технологию все большего количества благородных металлов. Это обязывает нас быть предельно экономными в расходовании металлов и использовать возможности по мобилизации всех ресурсов этих металлов. В настоящее время потребление золота и серебра не перекрывается их добычей, поэтому возрастает роль вторичной металлургии платино-, золото- и серебросодержащих отходов.

Спецификой вторичной металлургии благородных металлов является многообразие физических форм и химических составов отходов, содержащих благородные металлы.

В большинстве случаев отходы изделий из благородных металлов содержат в себе относительно больше благородных металлов, чем руды, из которых добываются первичные золото, серебро, платина. Поэтому переработка таких отходов выгоднее, чем руд. Но даже при переработке отходов с низким содержанием благородных металлов, сбор и использование ценных компонентов из них все же рентабельны вследствие их высокой стоимости.

§ 1. Классификация и характеристика отдельных видов вторичного сырья, содержащего золото и серебро

Характеристика вторичного золотосодержащего сырья

Основными поставщиками золотосодержащих материалов являются цветная металлургия, приборостроительная и электронная промышленности. Все поступающее сырье мож-

но разделить на несколько видов: золотосодержащие сплавы (50—60 % Au); выбракованные детали электронной и электротехнической промышленности (от 0,3 до 20 % Au). В этих деталях золото присутствует в виде тонкого поверхностного слоя на металлической, пластмассовой, керамической или смешанной (металлокерамика) основе.

— порошкообразные «сыпучие» отходы: зола фарфоровых производств (25—35 % Au), шламы золотого электролиза (15—25 % Au), отходы шлифовально-полировальных отделений ювелирных производств (5—10 % Au).

Характеристика вторичного серебросодержащего сырья. Основными поставщиками серебросодержащего сырья являются: фото- и кинопромышленность, химическая, электротехническая и радиопромышленности, зеркальное, часовое и ювелирное производства, лечебные учреждения.

Серебросодержащие отходы фото- и кинопромышленности образуются в процессе изготовления, обработки и порчи светочувствительных материалов или износа кинолент и фотоотпечатков.

На переработку поступают следующие основные виды сырья, содержащие Ag (%): серебро бромистое (35—66); серебро сернистое (45—65); зола кинопромышленности (45—52); зола фотобумаги (1,2—7); зола фотоотпечатков (до 0,5).

Отходы химической промышленности поступают в виде отработанных контактных масс (20—80 % Ag); отработанных катализаторов (более 80 % Ag); шламов (от 60 до 80 % Ag); лома серебряной аппаратуры (20—25 % Ag).

Образование серебросодержащих отходов в зеркальной промышленности происходит в процессе серебрения зеркал, елочных украшений и т. д. В зеркальном производстве образуются следующие отходы, в которых присутствует Ag, %: зеркальный бой (0,05—0,2); бой елочных украшений (0,2—0,5); лом серебряных кувшинов (10—25); сукно серебряных столов (в золе 40—50); шлам серебряных столов (40—60); сернистое серебро, получаемое при осаждении серебра из зеркальных серебряных растворов (40—60).

В следующих отходах полиграфической промышленности также имеется Ag (%): сернистое серебро (45—64); зола фотобумаги и фотоотпечатков (0,4—4); зола бумажных фильтров (30—60); хлористое серебро (более 50); осадки цементного серебра (более 50).

Отходами ювелирных мастерских и заводов, обрабатывающих благородные металлы, являются сора. Их подраз-

деляют на группы по условиям образования и количеству присутствующего Ag (%): при плавке благородных металлов (0,5—7,0); при механической обработке (0,05—3,0); при химической и электрохимической обработке серебра (0,05—10).

Часовое производство направляет на переработку следующие виды серебросодержащего сырья (Ag, %): серебряные припой (15 до 99); серебряные контакты (20—80); опилки и стружку (от 10 до 70) и др.

От лечебных учреждений на извлечение серебра поступают (Ag, %): зола рентгенопленки и фотоотпечатков (0,5 до 50); сернистое серебро (45—65).

Большое количество серебросодержащего сырья (Ag, %) перерабатывается в виде отходов электронной и электротехнической промышленности (до 30—40 %) в виде вышедших из строя серебряно-цинковых и серебряно-кадмиевых аккумуляторов (от 30 до 60); сплавов — контактов, серебряных припоев, (от 5 до 99); металлокерамических композиций (25—50).

Все отходы благородных металлов можно разделить на два вида сырья:

1) металлическое — серебросодержащие сора и золы, оксидные соединения серебра, серебро электролизное, серебросодержащие бракованные изделия и детали, бракованные полуфабрикаты в виде слитков, проката, проволоки, заготовок, порошков или их отходы; крупные серебряно-цинковые аккумуляторы, бракованные или вышедшие из строя; малогабаритные серебряно-цинковые аккумуляторы и др.;

2) неметаллическое — бромистое, сернистое, хлористое серебро; шламы фиксажных растворов и шламы зеркального производства; серебросодержащие сора, шлифы, зола кино-, фото- и рентгенопленки; катализаторы серебряно-пемзовые и др.; серебросодержащие шлаки.

Кроме перечисленных отходов, на переработку поступает ряд других видов сырья, резко отличающихся химическими и физическими свойствами.

§ 2. Опробование сырья

Одинаковые виды отходов могут образоваться на различных предприятиях и в разных количествах, причем, масса отходов, поступающих с различных предприятий-поставщиков может колебаться от нескольких граммов до нескольких тонн. Если при этом учесть необходимость финансовых расчетов завода с поставщиком за находящееся в

сырье количество благородных металлов, то становится очевидной характерная особенность вторичной металлургии благородных металлов, заключающаяся в необходимости опробования всех партий отходов, содержащих ценные компоненты. Опробование выполняют с целью точного определения количества благородных металлов в поступившем сырье, чтобы рассчитываться с поставщиком; вести строгий учет и контроль за сохранностью благородных металлов; выбрать наилучший метод обработки.

Все сыпучие неметаллические отходы, поступившие на завод, подвергают сушке в электрических печах для удаления влаги и органических веществ в течение 3—4 ч. От высушенного и охлажденного сырья отбирают пробу на механическом пробоотборнике или вручную, в зависимости от массы партии. Далее, основную пробу подвергают измельчению, перемешиванию и отбору промежуточной пробы. Промежуточную пробу также измельчают, перемешивают и от нее отбирают три лабораторные пробы — основную, контрольную и арбитражную. На анализ отправляют все основные и до 10 % контрольных проб. Арбитражные пробы хранят 6 мес.

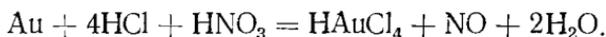
Опробование металлических отходов осуществляется методом приемной плавки с последующим «отсверливанием» промежуточных проб в виде стружки. Опробуемый материал вместе с шихтой плавят в тигле, затем разливают расплав и отбирают головную пробу в виде слитка. С поверхности слитков удаляют шлак, который, тоже проходит опробование, и отсверливают от головной пробы промежуточную. Из промежуточной пробы отбирают основную, контрольную и арбитражную пробы.

§ 3. Переработка вторичного золотосодержащего сырья

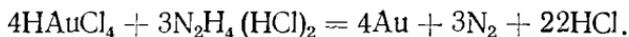
При переработке вторичного золотосодержащего сырья приходится сталкиваться с разнообразием состава, а также со значительными колебаниями содержания золота и серебра. Содержание золота в сырье может изменяться от 1 до 60, а серебра — от 0,1 до 15 %. Каждую вновь поступившую партию подвергают опробованию.

В настоящее время существует технология, в соответствии с которой золотосодержащие сплавы направляют на плавку, отходы, в виде шлифпорошков — на растворение в царской водке, а отходы в виде деталей — на снятие золота в роданистом или йодистом растворе.

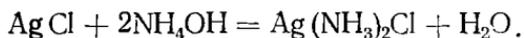
Переработку вторичных золотосодержащих сплавов осуществляют в тигельных индукционных печах, таких же, как и при переработке серебра. Так как содержание золота в перерабатываемых сплавах превышает 50 %, то количество флюсов небольшое — 10—30 % массы шихты. Флюсами служат кальцинированная сода и кварцевый песок. Материалы загружают в разогретый тигель и повышают температуру до 1200—1250 °С. Выдерживают расплав в течение 0,5—1 ч и гранулируют, вливая медленно в воду. Полученные гранулы промывают и помещают в фарфоровые емкости, в которых растворяют их царской водкой (соотношение азотной и соляной кислот 1 : 4) при нагревании до 80—90 °С и периодическом перемешивании до полного прекращения реакции. Растворение идет по реакции



Полученный раствор декантируют и отстаивают в течение 4—6 ч с целью коагуляции AgCl . Осадок AgCl отделяют от раствора фильтрацией, сушат и направляют на плавку, а из осветленного раствора золото можно выделить осаждением солянокислым гидразином или сернокислым закисным железом:



Образовавшийся золотосодержащий шлак промывают горячей деионизированной водой, а потом 10 %-ным раствором NH_4OH для отмывки AgCl с образованием растворимого в воде комплекса:



После этого осадок промывают 5—10 %-ным раствором H_2SO_4 для отмывки от железа и меди. Отмывку шлама от серебра, меди и железа проводят дважды. Полученный шлак сушат при 150—200 °С, плавят с селитрой при 1250 °С и разливают в слитки. Слитки направляются на аффинаж электролизом.

Переработка шлифовальных золотосодержащих порошков. Исходные шлифпорошки после опробования загружают в реакторы для растворения золота (рис. 135). Исходное сырье смачивают водой для предотвращения разбрызгивания, после чего добавляют раствор азотной и соляной кислот при соотношении 1 : 5. Золото растворяется в течение 3—4 ч при 80—100 °С. По окончании растворения пуль-

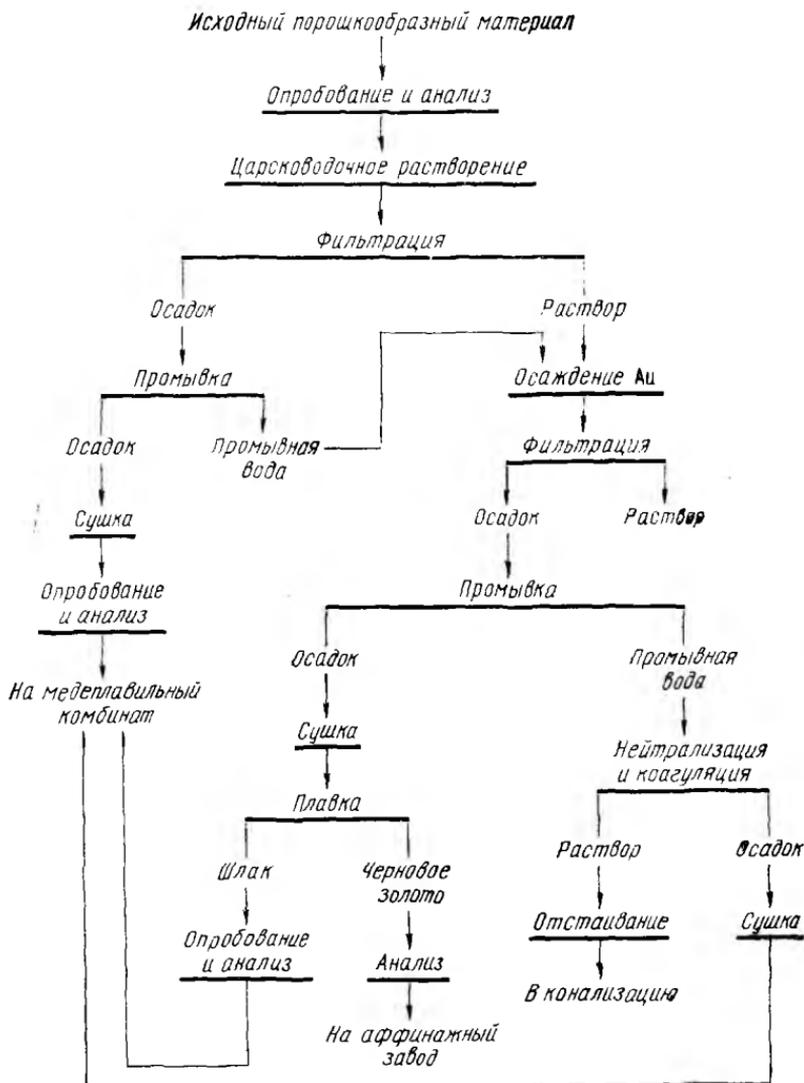


Рис. 135. Технологическая схема переработки порошкообразных материалов (поправка: раствор после осаждения Au и фильтрации поступает на нейтрализацию и коагуляцию)

па из реакторов сливается на нутч-фильтр. Отфильтрованный золотосодержащий раствор поступает на осаждение золота солянокислым гидразином ($N_2H_4 \cdot HCl$) с добавкой медного порошка, который добавляют к основному восстановителю золота — гидразину для уменьшения общей кислотности, удаления азотной кислоты и предотвращения обратного растворения золота.



Операции осаждения и последующего отстаивания занимают около 5 ч, после чего пульпу сливают на фарфоровый нутч-фильтр и фильтруют.

Осадок после трех — четырех промывок горячей водой сушат в электропечи при $100-300^\circ C$ и направляют на плавку в индукционную печь. После плавки полученные слитки поступают на аффинаж, а шлак — на медеплавильный комбинат.

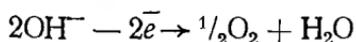
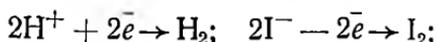
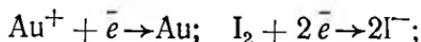
Переработка изделий из цветных металлов и сплавов, покрытых золотом. В радиотехнической и электронной промышленности образуются отходы изделий из цветных металлов и их сплавов, покрытых золотом. В последние годы в радиотехнической промышленности особенно увеличилось количество отходов, содержащих золото на вольфрамовой или молибденовой основе. Толщина золотых покрытий невелика ($0,1-24$ мкм), однако содержание золота в них достигает 20 %.

Наиболее перспективной переработкой таких отходов является избирательное растворение золотого покрытия. В качестве инертного растворителя к материалу основы могут быть использованы растворы тиомочевины, роданистого аммония или йода.

В последнем случае используют раствор йода в водном растворе йодистого калия. Золото в полииодидном растворе образует комплекс $K[AuI_4]$ или $K[AuI_2]$. Для снятия золота сырье подвергают электрохимической обработке в полииодидном растворе, содержащем $180-250$ г/л KI и 200 г/л I_2 .

Для растворения и извлечения золота из образовавшегося раствора используют реакторы, в которых анодное и катодное пространство разделены с помощью диафрагмы из пористого материала. Наиболее подходящим материалом для диафрагмы является керамика с пораами величиной $0,0001-0,001$ мм при толщине стенок 8 мм. Целью применения пористой диафрагмы при электролитической обра-

ботке полиiodидного раствора является разделение продуктов электродных реакций:



и предотвращение обратного растворения губчатого золота, выделившегося на катоде в травильном растворе. Электроды для электрохимического выделения золота изготавливают из стеклоуглерода. Процесс электролитического выделения золота ведут при напряжении 4—5 В, плотности тока 20—30 А/дм² в течение 2—3 ч, расход электроэнергии — 0,2—0,4 кВт·ч на 1 г золота. Извлечение золота достигает 99—99,8 %.

Обеззолоченные отходы идут на получение цветных металлов. Золотой шлам после фильтрации направляется на плавку, а осветленный раствор католита возвращается в процесс.

§ 4. Технологическая схема переработки вторичного серебросодержащего сырья

Технологическая схема переработки вторичного серебросодержащего сырья (рис. 136) состоит из следующих основных операций: опробование сырья, плавка в дуговых и индукционных печах, электролитическое рафинирование анодов и получение порошков.

Целью плавки на лигатурное серебро является перевод серебра из какого-либо его химического соединения в металлическую форму, ошлакование примесей и отделение шлама от полученного в результате плавки металла.

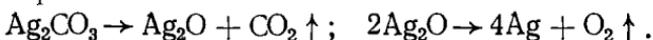
Перевод серебра в металлическую форму может происходить под влиянием температуры и в результате химического воздействия с добавками (флюсами). В качестве флюсов применяют: уголь, соду, серу, железо, буру, натриевую селитру, песок кварцевый, мел. Состав шихт для плавки отходов серебра в электродуговых печах приведен в табл. 22.

При переработке серебросодержащих отходов основное количество сырья находится в виде следующих химических соединений: бромистое, сернистое и хлористое серебро. В состав шихты одновременно вводят несколько видов отходов в различном соотношении.

Таблица 22. Составы (№№ 1—5) шихт для плавки отходов в электродуговых печах, кг/%

Шихтовые материалы и флюсы	Номинальное количество по массе (нетто)				
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
Шихтовые материалы					
Аккумуляторы серебросодержащие	200/50	—	200/50	—	—
Серебро бромистое	80/20	100/40	150/37,5	—	—
Зола кино-, фото- и рентгенматериалов	40/10	50/20	—	—	—
Серебро сернистое, хлористое, шламы фиксажных растворов	60/15	75/30	50/12,5	—	—
Шлифы, крецы, зола фарфорового производства, катализатор	8/2	5/2	—	—	—
Съемы и шлаки оборотные	12/3	20/8	—	—	—
Шламы анодные	—	—	—	200/50	300/100
Серебро цементное	—	—	—	200/50	—
Итого:	400/100	250/100	400/100	400/100	300/100
Флюсы					
Сода кальцинированная	120—160/ /30—40	125—150/ /50—60	160/40	80/20	80/27
Песок кварцевый	40—60/10—15	25—40/ /10—20	40/10	40/10	40/13
Итого:	200/50	175/70	200/50	120/30	120/40
Всего загрузка:	600/150	425/170	600/150	520/130	420/140

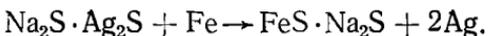
После этого следуют реакции термического разложения углекислого серебра с последующей диссоциацией оксида серебра:



При плавке сернистого серебра первая реакция восстановления серебра также обеспечивается взаимодействием с кальцинированной содой:



Далее для восстановления серебра из соединения $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{Ag}_2\text{S}$ в расплав вводят железо и происходит окончательное вытеснение серебра из сульфида:



Для связывания избытка железа в расплав добавляют порошкообразную серу. Обычно, бромистое, сернистое и хлористое серебро не содержит в своем составе неблагородные металлы ни в металлическом виде, ни в виде соединений. А такие виды отходов как, например, зола, креца, сплавы и др., содержат различные неблагородные металлы. Поэтому, если отходы этих видов присутствуют в общей шихте плавки, то для окисления примесей неблагородных металлов добавляют натриевую селитру, а для ошлакования образовавшихся оксидов — техническую буру, песок, стекло.

При окислении металлической ванны воздухом или другими окислителями, сначала окисляется составляющий основу расплава рафинируемый металл, с образованием оксида, а затем он отдает свой кислород примесям, которые обладают большим сродством к кислороду, т. е. процесс протекает по уравнениям:



Однако, серебро при 1100—1200 °С не может присутствовать в расплаве в виде оксида, так как величина $P_{\text{O}_2/\text{Ag}_2\text{O}} > 0,021$ МПа. Поэтому будет происходить непосредственное окисление примесей неблагородных металлов. При окислительной плавке в первую очередь окисляется цинк, так как он обладает наибольшим сродством к кислороду по сравнению с другими примесями. В процессе плавки примеси неблагородных металлов, в основном, цинка и меди, окисляясь, переходят в шлак и постепенно накапливаются в нем.

Согласно практике работы отечественных и зарубежных заводов для плавки вторичного серебросодержащего

сырья применяют различное соотношение шихты и флюсов в зависимости от вида сырья. Наиболее типичные варианты составления шихты представлены в табл. 21.

Для плавки сырья используют дуговые сталеплавильные печи ДС-0,5 (рис. 137). Техническая характеристика печи ДС—0,5 представлена ниже.

	Печь ДС-0,5
Продолжительность плавки, ч	1,5
Выплавлено серебра за 1 плавку, масса за 1 плавку, кг:	
пыль	60,89
шлак	70,1
Содержание серебра, %:	
в пылях	1,56
в шлаках	0,36
Количество серебра на 1 тонну выплавленного серебра, переходящего, кг:	
в пыль	8,682
в шлак	2,307
Расход на 1 т выплавленного серебра:	3153,6
электроэнергии, заработной платы, руб . .	24,06

Шихта загружается в отключенную от сети печь при поднятых электродах в определенной последовательности: сначала сыпучее сырье с содой и с половиной песка, затем аккумуляторный лом и далее—оставшаяся часть песка. После этого опускают электроды, включают печь и шихта плавится в течение 1,5 ч при 1150—1250 °С. Полученный расплав выливают в подготовленные изложницы и после охлаждения (6—8 ч) осуществляют отделение металла от шлака. Черновой металл содержит, %: 70—80 Ag, 6—10 Zn, 12—20 Cu; шлак — 0,3—1,5 Ag, 5—9 Fe, 1—2 S, остальное — щелочь и примеси. В пылях содержится 1—2 % Ag.

После остывания слиток серебра плавят в индукционных тигельных печах вместимостью 160 кг. Вторая стадия плавки необходима для более глубокой очистки черного серебра от примесей, что не удается сделать в электродуговых печах.

В индукционных печах расплавляют металлические серебросодержащие отходы, серебро электролизное, катализаторы, слитки, полученные после плавки в электродуговых печах, отходы собственного производства, кристаллическое аффинированное серебро.

Целью плавки в индукционных печах является перевод металлов в однородное состояние, позволяющее провести его опробование; придание металлу желаемой формы (анодов, слитков); ошлакование примесей (добавляют соду,

буру); повышение пробы сплава (добавляют натриевую селитру).

Плавку черного серебра ведут с флюсами при 1050—1150 °С под слоем древесного угля в течение 2 ч. Древесный уголь применяют для предохранения поверхности серебра от соприкосновения с кислородом воздуха.

Преимущества и недостатки индукционной плавки. Преимуществами индукционной плавки являются простота обслуживания, достаточная скорость плавки. Недостатки состоят в том, что нельзя плавить низкопробное сырье; неметаллическое сырье плохо пропускает электромагнитное поле и не разогревается; часто выходят из строя тигли; нельзя провести окислительную плавку, так как тигли состоят из углерода.

Техническая характеристика индукционной печи ИСТ—0,16 (рис. 138) представлена ниже.

Мощность печи не более, кВт	100
Частота высокочастотных цепей, Гц	2400
Вместимость тигля, кг	160
Напряжение, В	1000
Глубина проникновения тока в тигель, см	5
Потери напряжения в шинах, В	1,7
Число витков индуктора, шт.	7
Расход электроэнергии, кВт·ч/т	700
Ширина печи, мм	1905
Длина печи, мм	1905

При плавке в индукционных печах получают следующие продукты:

1) слитки чистовые, содержащие 99,8 % Ag и более, образующиеся при переработке электролизного серебра и катализаторов;

2) анодный сплав, содержащий 90—95 % Ag, образующийся при переработке черного серебра и серебросодержащих металлов и сплавов, поступающие после отливки анодов на электролитическое рафинирование;

3) пыль и шлак, содержащие 1—2 % Ag, поступающие на переплавку в электродуговых печах.

Анодный сплав после индукционных печей поступает на аффинаж электролизом. Технологический процесс протекает так же, как и при переработке первичного серебра, только малоэффективные ванны Мёбиуса заменены механизированными электролизерами, производительность которых в четыре раза выше. Выход по току в механизированных электролизерах составляет 90 %.

В результате аффинажа получают: кристаллическое серебро (более 99,8 % Ag); анодные остатки (выход 5 %

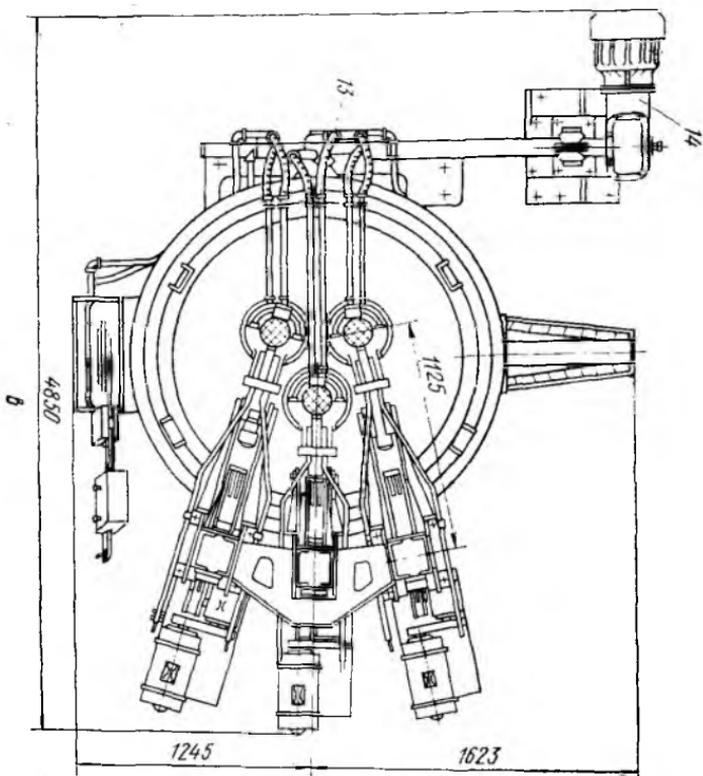
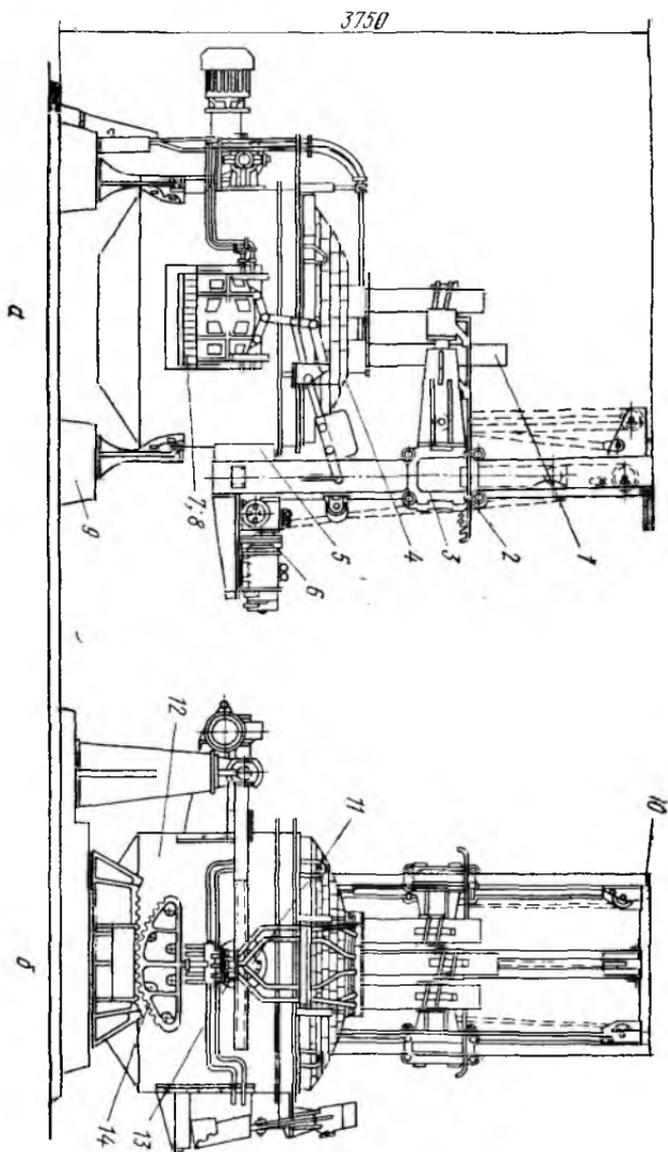


Рис. 137. Дуговая печь ДС-0,5 для плавки серебро-содержащего сырья: 1 — угольный электрод; 2 — решетка средняя; 3 — решетка крайняя; 4 — свод печи; 5, 10 — нижнее и верхнее крепления стоек; 6 — подфундамент; 7 — кладка печи кноста; 8 — кладка печи основная; 9 — фундамент; 11 — указатель наклона; 12 — кожух; 13 — система водоохлаждения; 14 — механизм наклона.



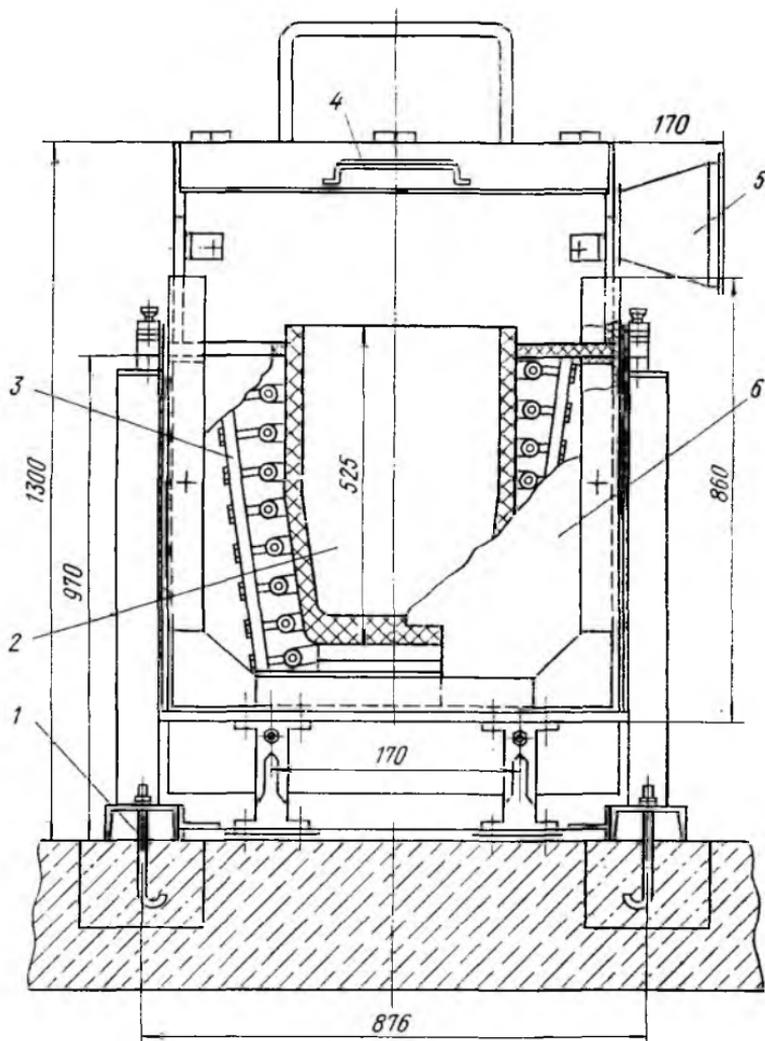


Рис. 138. Индукционная печь ИСТ—0,16 для плавки серебра:

1 — фундаментные болты; 2 — тигель графитовый; 3 — индуктор; 4 — ручка;
5 — патрубок вытяжной; 6 — стенка печи

массы анодов), которые возвращаются на плавку в индукционные печи; отработанный электролит; анодный шлак.

Кристаллическое серебро обрабатывают в центрифуге, где его промывают, отделяют от электролита и направляют на производство ляписа и порошков. Шлак, в котором содержится $\sim 9,5\%$ примесей, по отношению к серебру, после

промывки поступает на извлечение золота, платины и палладия.

Отработанный электролит, содержащий 4—5 % Ag общей массы серебра, поступающего с анодами, направляют на извлечение серебра цементацией медью. Процесс осуществляется в две стадии: основная цементация и контрольная. Полученное цементное серебро подается на переплавку в индукционные печи. Из раствора серебро доосаждается хлористым натрием. Медь из раствора осаждается железом или алюминием. Полученный осадок транспортируют на медеплавильный завод.

Из выделенного кристаллического серебра на заводе получают чистовые слитки, ляпис, серебряный электрохимический порошок, порошок серебро—оксид кадмия и др.

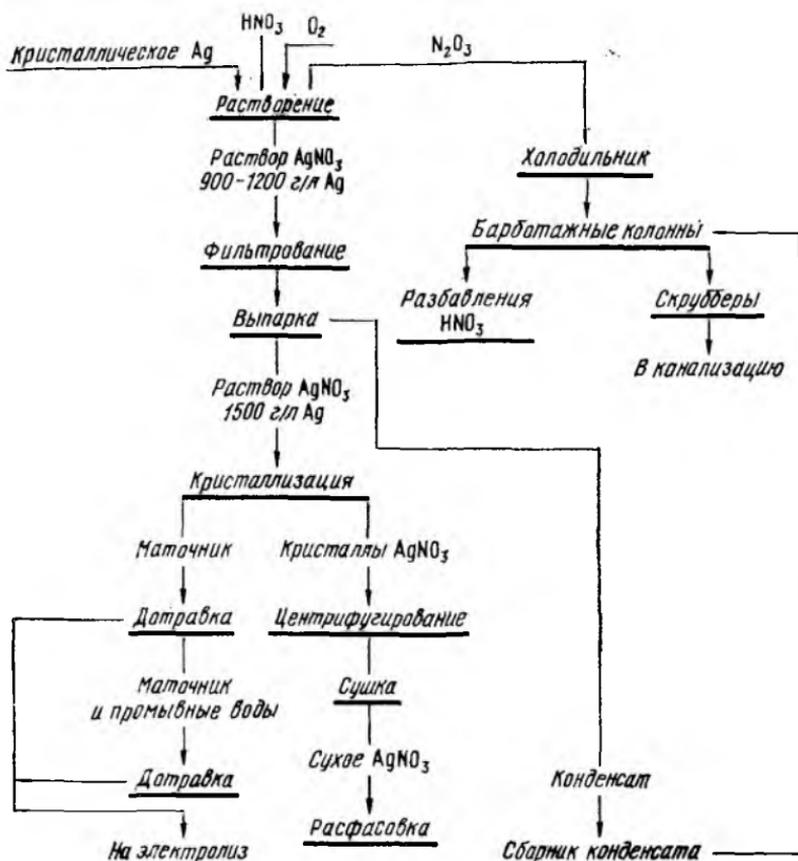


Рис. 139. Технологическая схема производства ляписа

§ 5. Производство азотнокислого серебра (ляписа)

Аффинированное кристаллическое серебро или слитки (не менее 99,8 %) направляют на растворение в азотной кислоте с добавлением кислорода для окисления низших оксидов азота в высшие (рис. 139). Из реакторов растворы азотнокислого серебра, содержащие 900—1200 г/л Ag и до 30 г/л свободной кислоты отфильтровывают и направляют на выпаривание. Процесс выпаривания состоит из двух периодов: нагревания и собственно выпарки. Продолжительность процесса 2—3 ч, температура 103—104 °С.

Конденсат через барботажные колонны поступает на улавливание оксидов азота. Упаренные растворы сливают из выпарных реакторов в кристаллизаторы трубчатого типа. Одновременно в кристаллизаторы заливают 15—20 л HNO_3 , которая обеспечивает дотравливание проскочивших из реакторов частичек серебра, способствует снижению примесей в кристаллах и ускорению процесса кристаллизации. Продолжительность кристаллизации 3—4 ч. После окончания кристаллизации кристаллы под вакуумом отделяют от маточных растворов и промывают подкисленной водой (15—20 г/л HNO_3). Полученные кристаллы подвергают центрифугированию до содержания влаги в кристаллах не более 3 % и направляют на сушку в барабанных печах при 105—110 °С. Маточные растворы нейтрализуют серебром. После растворения в них серебра получают растворы, содержащие до 800 г/л Ag, которые идут на электролиз.

Глава XX

ПРОИЗВОДСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

§ 1. Историческая справка

Первое упоминание в литературе о платине относится к 1557 г., когда итальянский ученый и поэт Скалигер отметил трудность плавления белого металла, получаемого из недр испанских владений в Южной и Центральной Америке. Название «платина» возникло вследствие сходства этого нового тугоплавкого металла с серебром, название которого на испанском языке «*plata*». Впервые свойства платины были изучены Браунригом (1750 г.) и Шеффером (1752 г.). В 1773—1774 гг. М. де-Лиль получил ковкую форму платины. В 1783 г. Шабано запатентовал процесс получения ковкой платины. В конце XVIII в. во Франции целая плеяда ученых (Морво, Рошон и Ахард, Жаннети, Пелетье) занимались очисткой и получением платины в ковком виде.

В начале XIX в. в России А. А. Мусин-Пушкин разработал оригинальный процесс получения ковкой платины. Аналогичная схема очистки платины была разработана в Англии (1802 г.) Волластоном. Волластон при очистке платины выделил из самородного металла два новых металла платиновой группы — палладий и родий.

В 1825—1826 гг. ученые А. Архипов, Г. А. Иосса и Сысоев в лаборатории Петербургского горного института успешно очищали уральскую платину по способу Жаннети и организовали производство изделий из нее. В 1827 г. в Петербургском горном институте П. Г. Соболевский и В. В. Любарский разработали способ очистки (аффинажа) самородной уральской платины, получения губчатой платины и прессования губки при нагреве с последующей проковкой.

Иридий и осмий были открыты С. Теннантом в 1804 г., а последний элемент платиновой группы — рутений (от латинского *Ruthenia* — Русь) был открыт в 1844 г. профессором химии Казанского университета К. К. Клауссом. Ос-

талльные платиновые металлы получили свои латинские названия по разным причинам. Так, палладий был назван в честь астероида Палласа; родий — потому, что его соли были розовато-красного цвета; осмий — «пахучий» — из-за резкого специфического запаха тетраоксида осмия, иридий — «радужный» — из-за разнообразной окраски его солей.

Способы разделения и очистки (аффинажа) платиновых металлов в России начали разрабатывать с открытия платиновых месторождений на Урале (в 1819 г. в Верх-Исетском округе и в 1825 г. в Тагиле), где были найдены богатые россыпи. Сырьевые ресурсы России сыграли исключительную роль в развитии мировой промышленности, так как до 1917 г. около 90 % мировой добычи платины приходилось на Россию. Почти всю добываемую в первое время платину очищали в лабораториях Петербургского горного кадетского корпуса (ныне Ленинградский горный институт) под руководством П. Г. Соболевского и В. В. Любарского. С 1814 г. аффинаж платины осуществляли на Монетном дворе в Петербурге, а с 1867 г. в России он был вообще прекращен, и до 1914 г. почти всю шлиховую платину вывозили за границу, так как 90 % капиталовложений в уральские платиновые предприятия принадлежали иностранным фирмам.

В 1913 г. под руководством Н. Н. Барабошкина на базе исследовательских работ, проведенных в лаборатории Петербургского горного института, в г. Екатеринбурге (ныне Свердловск) начали строительство аффинажного завода для переработки добываемой шлиховой платины. В 1916 г. начали выпускать лишь губчатую платину. Только после Октябрьской революции (с 1923 г.) стали выделять спутники платины.

С 1918 г. всеми работами по платиновым металлам стал заниматься Институт платины АН СССР, где и были окончательно разрешены вопросы, связанные с аффинажем металлов платиновой группы. Изучением платиновых металлов, помимо Института платины, вошедшего в 1934 г. в состав Института общей и неорганической химии АН СССР, длительное время занимались и другие научные организации Москвы, Ленинграда, Норильска. Таким образом, в этой работе участвовал большой коллектив исследователей, внесших громадный вклад в познание свойств платиновых металлов и их многообразных химических соединений и сплавов. За последние десятилетия мировое производство платины и ее спутников резко возросло в связи с вовлече-

нием в эксплуатацию мощных месторождений сульфидных медно-никелевых руд, содержащих платину.

В СССР производству платиновых металлов уделяется большое внимание. Проводятся исследовательские работы с целью повышения извлечения платиновых металлов из руд и улучшения методов аффинажа. Изучаются свойства сплавов платиноидов с другими металлами для более широкого внедрения их в промышленность.

§ 2. Сырьевая база

Запасы металлов платиновой группы за рубежом на начало 1980 г. оцениваются в 8600 т. Основные ресурсы сосредоточены в ЮАР (7750 т), Канаде (600 т), Колумбии (150 т) и США (100 т).

В ЮАР большая часть месторождений платиновых металлов приурочена к Главному горизонту, или горизонту Меренского, который прослеживается на протяжении 180 км в центральной части Трансвааля, в районах Растенбурга, Претории и Лиденбурга. В настоящее время добывают металлы, заключенные в сульфидах. Среднее содержание платиноидов в руде составляет 7—9 г/т, достигая на отдельных участках 15 г/т. Преобладает платина (71,2 %), палладий составляет 25,1 %, на долю остальных металлов приходится 3,7 %.

Практический интерес представляет также самородная платина округа Лиденбурга, где содержание ее в добытых рудах колеблется от 3 до 18,6 г/т и в некоторых случаях достигает 30 г/т.

В Канаде запасы металлов платиновой группы заключены преимущественно в сульфидных медно-никелевых рудах месторождений Садбери (провинция Онтарио) и Омпсон (Манитоба). Содержание платиноидов в рудах месторождений Садбери в среднем составляет 0,78 г/т; соотношение платины и палладия 2 : 3.

В Колумбии россыпные месторождения платины широко распространены на побережье Тихого океана и на западных склонах Кордильер. Содержание платины в богатых участках россыпей достигает 15 г/м³, в дражных песках оно не превышает 0,1 г/м³. Среди металлов платиновой группы преобладает платина (до 95 %).

Основным источником получения платиновых металлов в США служат россыпи Аляски. Некоторое количество платиновых металлов (в среднем 0,5 г/т) содержится в медных рудах.

В Японии платину и палладий получают как побочный продукт при переработке сульфидных руд. Осмий и иридий извлекают из россыпей на о. Хоккайдо.

В Австралии платиноиды добывают из вновь открытых сульфидных никелевых месторождений в Западной Австралии, содержащих более 3,5 г/т платины и палладия.

В СССР запасы платиновых металлов сосредоточены во вкрапленных и богатых медно-никелевых сульфидных рудах Норильского района и Кольского полуострова.

§ 3. Производство и потребление платиновых металлов

Динамика добычи платиновых металлов в капиталистических странах показана на рис. 140.

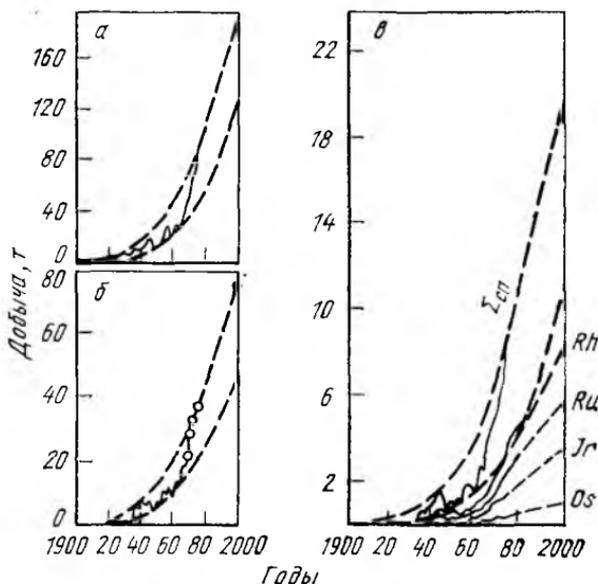


Рис. 140. Мировая (без СССР) добыча платины (а), палладия (б) и их спутников Σ_{Pt} (в) с 1900 г. и ожидаемая до 2000 г

С 1970 по 1980 г. выпуск металлов платиновой группы возрос более чем вдвое (табл. 23), в основном за счет увеличения производства этих металлов в ЮАР.

Крупнейшим производителем платиновых металлов среди капиталистических стран является ЮАР. В 1984 г. в этой стране было получено 78 т Pt, что составило свыше 90 % всей добычи этого металла.

Таблица 23. Производство металлов платиновой группы, кг

Металл	1960 г.	1965 г.	1970 г.	1975 г.	1980 г.	1985 г.
ЮАР						
Всего	12 441	23 328	46 655	80 869	102 400	106 800
Платина	8900	16 600	33 200	57 600	68 400	71 000
Палладий	3100	5800	11 700	20 300	30 200	31 800
Родий, иридий, рутений и осмий	441	928	1755	2969	3800	4000
Канада						
Всего	15 042	14 405	14 345	12 417	12 600	11 300
Платина	6500	6300	6200	5400	5400	4700
Палладий	6400	6200	6150	5500	5500	4850
Родий, иридий, рутений и осмий	2142	1905	1995	1717	1700	1750
США						
Всего	634	1187	665	588	620	650
Платина	318	354	250	200	220	250
Палладий	257	700	369	320	340	360
Другие платиновые металлы	59	133	46	68	60	60
Колумбия						
Всего:	526	346	500	688	580	550
В том числе родия, иридия, рутения и осмия	28 643	39 266	62 165	94 562	116 200	120 400
	2642	2966	3796	4754	5560	5810

Вторым довольно крупным производителем металлов платиновой группы является Канада, где в 1984 г. было добыто 4,7 т платины. Платиновые металлы в Канаде получают в качестве побочного продукта при производстве никеля, поэтому объем их выпуска в значительной степени зависит от спроса никеля на рынке сбыта.

В США собственное производство металлов платиновой группы невелико и за счет него страна покрывает весьма незначительную часть своих потребностей в этих металлах. В основном платиновые металлы получают как побочный

продукт на медеаффинировочных заводах, а также добывают из россыпного месторождения на Аляске. Некоторое количество платиновых металлов США производят из сырья, ввозимого из Колумбии, Канады, ЮАР. В общем балансе производства платиновых металлов довольно значительная доля приходится на вторичное сырье.

Небольшие количества платиновых металлов добывают в Японии, Австралии и других странах.

Аффинаж металлов платиновой группы, добываемых в капиталистических странах, осуществляется в основном в ЮАР, Англии, США и Норвегии.

Спрос на платину и палладий в промышленности крупнейших капиталистических стран в последнее десятилетие непрерывно возрастал и особенно заметно увеличился в последние годы в связи с перспективами широкого использования их в борьбе с загрязнением окружающей среды.

В 70-е годы расход платины увеличился в Японии, США, ФРГ, т. е. практически во всех главных потребляющих странах. В наибольшей степени он вырос в Японии (за короткий период она превратилась в крупнейшего потребителя платины в капиталистическом мире) и в 1975 г. составил 44256 кг.

Потребление платины промышленностью США неуклонно растет и в 1980 г. достигло 40400 кг (табл. 24).

Основными потребителями платины в 70-х гг. были автомобильная, химическая, нефтеперерабатывающая и электротехническая отрасли промышленности. Рост потребления произошел в химической промышленности, где платину используют в процессе производства азотной кислоты (по оценочным данным на эти цели ежегодно идет 10—20 % мирового потребления платины) и в электротехнической, где ее применяют для изготовления термопар, контактов и предохранителей точных электрических приборов.

Расход платины в мировой нефтеперерабатывающей промышленности, на долю которой приходилось в среднем 25 % общего потребления, снизился, что частично объясняется начавшимся внедрением новых, более экономичных катализаторов, позволяющих значительно сократить расход металла.

Новой сферой потребления платины в 70-х гг. стала автомобильная промышленность, где были начаты работы с целью оснащения автомобилей специальными устройствами по очистке выхлопных газов от вредных примесей. Средний расход платины на изготовление одного фильтра-нейтрализатора (70 % Pt и 30 % Pd) составил 2,1 г. Однако в

Таблица 24. Потребление платины и палладия по отраслям в США, кг

Металл	1960 г.	1965 г.	1970 г.	1975 г.	1980 г.
Платина					
Всего	10 096	12 797	15 007	21 727	40 400
В том числе по отраслям:					
Автомобильная	—	—	—	8491	15 200
Химическая	2216	4093	4378	4629	5600
Нефтеперерабатывающая	1109	2526	5595	3359	5500
Электротехническая	3325	3322	2562	2290	3800
Стекольная	1847	617	1071	1052	2400
Медицинская	494	825	217	532	1100
Ювелирная	1016	1101	735	712	1200
Палладий					
Всего	12 884	22 304	19 957	16 860	28 400
В том числе по отраслям:					
Автомобильная	—	—	—	3017	6000
Электротехническая*	8446	13 386	12 675	4113	12 900
Химическая	2297	4877	5162	4447	4400
Нефтеперерабатывающая	165	1151	481	70	500
Медицинская	1201	1561	475	3576	3600
Стекольная	—	—	45	548	200
Ювелирная	726	566	499	716	800

* Включая электронную промышленность.

1977 г. был разработан новый фильтр-нейтрализатор, содержащий 0,81 г. Pt и 0,34 Rh.

Сокращение удельного расхода платины способствовало снижению использования ее и в электротехнике.

Потребление палладия в 1975—1980 г. было ниже, чем в 1970 г. несмотря на начавшееся применение его в автомобильной промышленности. Произошло это в результате снижения удельного расхода металла, а также в результате замены электротехнических переключателей на АТС электронными.

Родий, рутений, иридий и осмий, как правило, применяют в сплавах с платиной и палладием. Примерное распределение потребления этих металлов по отраслям промышленности США (табл. 25) показывает, что наибольшее применение (по объему) находит рутений, больше других

Т а б л и ц а 25. Потребление металлов платиновой группы по отраслям промышленности в США, кг

Промышленность	Иридий	Осмий	Родий	Рутений
Химическая	387	62,1	478	1275
Нефтеперерабатывающая	520	—	5	—
Стекольная	2	—	433	—
Электротехническая	126	—	245	204
Медицинская	12	11,6	2	14
Ювелирная	49	0,4	205	56
Всего:	1174	74,6	1434	1701

использует редкие платиновые металлы химическая промышленность.

В соответствии с повышением спроса повысились и цены на платиновые металлы. Так, за 20 лет (с 1960 по 1980 гг.) цены на платину, палладий и родий возросли в 5—6 раз, на иридий и осмий в три раза (табл. 26). Лишь на рутений цены практически не изменились и даже несколько снизились в 1980 г., несмотря на использование этого металла в значительных количествах для изготовления титаноксирутениевых нерастворимых анодов для хлорной промышленности.

Дальнейшее развитие научно-технического прогресса должно привести к увеличению спроса на платиновые металлы химической, электротехнической и электронной отраслями промышленности — традиционными потребителями платиновых металлов.

В химической промышленности платина все больше будет использоваться в качестве катализатора при получении

Т а б л и ц а 26. Цены на платиновые металлы, долл. за 1 унцию

Металл	1960 г.	1965 г.	1970 г.	1975 г.	1980 г.	1985 г.
Платина	83,5	98	132,5	170	420	480
Палладий	26	35	47	95,8	175	190
Иридий	130	174	187	410	400	440
Родий	140	185	230	360	800	420
Рутений	60	60	65	65	45	45
Осмий	70	200	225	226	155	155

азотной кислоты, выпуск которой возрастает в связи с увеличением производства азотных удобрений.

Следует ожидать дальнейшего роста потребления платиновых металлов в автомобильной промышленности.

Таким образом, наряду с традиционными в последние годы появились новые отрасли, которые создают чрезвычайно благоприятные условия для увеличения объема производства платиновых металлов. Поэтому к 2000 г. следует ожидать значительный рост производства и потребления платиновых металлов. Так, в соответствии с обобщенными закономерностями динамики производства платиновых металлов капиталистическими и развивающимися странами производство их в 2000 г. достигнет, т/год: 130—180 Pt, 50—75 Pd, 9 Rh, 6 Ru, 4 Ir, 1,0 Os.

Глава XXI

ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

§ 1. Положение в периодической системе элементов

Платиновые металлы — элементы 5-го и 6-го переходных периодов периодической системы. Для них характерно заполнение $4d$ - и $5d$ -электронных орбиталей при наличии одного или двух s -электронов на более высоких ($5s$ - и $6s$ -электронных) орбиталях. Характеристика атомов платиновых металлов приведена в табл. 27.

Некоторые соединения рутения и осмия во многом напоминают соответствующие соединения железа — элемента той же группы 4-го периода. Родий по поведению в некоторых металлургических процессах сходен с кобальтом, палладий и платина — с никелем.

Сходство конфигураций внешних электронных оболочек в атомах платиновых металлов и близость эффективных атомных радиусов обуславливают близость химических свойств элементов. Наибольшие аналогии проявляются у элементов, стоящих в периодической системе друг под другом: у рутения и осмия, родия и иридия, палладия и платины. У элементов же, стоящих рядом по горизонтали, проявляются заметные различия в свойствах. Вследствие сходства структур последнего электронного уровня наблюдается сходство свойств некоторых однотипных соединений элементов, расположенных по диагонали: рутения и иридия, родия и платины.

Будучи элементами переходных периодов, платиновые металлы характеризуются различными степенями окисления. Тенденции к присоединению электронов у них нет, они имеют только металлический характер. Максимально возможные, а также характерные степени окисления возрастают сверху вниз по вертикали (увеличивается расстояние внешних электронных оболочек от ядра) и убывают слева направо по горизонтали (d -орбитали постепенно заполняются электронами).

Т а б л и ц а 27. Характеристика атомов платиновых металлов

Характеристика	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Порядковый номер	44	45	46	76	77	78
Конфигурация внешних электронных оболочек	4d ⁷ 5s ¹	4d ⁸ 5s ¹	4d ¹⁰	5d ⁶ 6s ²	5d ⁷ 6s ²	5d ⁹ 6s ¹
Число неспаренных электронов	4	3	0	4	3	2
Атомная масса	101,07	102,91	106,40	190,20	192,20	195,09
Атомный объем, см ³	8,27	8,29	8,87	8,38	8,53	9,10
Эффективный атомный радиус, нм	Ru ⁴⁺ = 0,062	Rh ³⁺ = 0,075 Rh ⁴⁺ = 0,065	Pd ⁴⁺ = 0,064	Os ⁴⁺ = 0,065	Ir ⁴⁺ = 0,065	Pt ⁴⁺ = 0,064
Потенциалы ионизации, В	7,36; 16,76; 28,46	7,46; 18,07; 31,05	8,33; 19,42; 32,92	8,7; 19,0; (24,8)	9,0; 16,0; (26,7)	9,0; 18,56; (23,6)
Возможные степени окисления	0, (I), II, III, IV, (V), VI, VII, VIII	0, I, II, III, IV, V, VI	0, I, II, III, IV	0, (I), II, III, IV, (V), VI, VII, VIII	0, (I), II, III, IV, VI	0, II, III, IV, VI
Характерные степени окисления	III, IV, VI, VII, VIII	III	II	IV, VI, VII, VIII	III, IV	II, IV

П р и м е ч а н и е. Цифры в скобках — вероятные данные.

Осмий и рутений, которые имеют восемь внешних электронов, способны к проявлению максимальных степеней окисления VII и VIII (особенно с кислородом и оксигалогенидами). Степень окисления VI, характерная для рутения, осмия и лишь иногда для платины, иридия и родия, реализуется, главным образом, в кислородных соединениях. Для рутения, осмия, платины и иридия наиболее характерна степень окисления IV, для родия — III, хотя степень окисления III довольно часто встречается в соединениях рутения и иридия. Низшие степени окисления (II, I) у родия, рутения, иридия, осмия встречаются реже. В основном они характерны для их соединений с органическими лигандами. Степени окисления I и 0 у всех платиновых металлов реализуются весьма редко, главным образом, в карбонильных соединениях.

Благодаря высоким зарядам, небольшим ионным радиусам и наличию незаполненных *d*-орбиталей платиновые металлы представляют собой типичные комплексообразователи. Так, в растворах все их соединения, включая простые (галогениды, сульфаты, нитраты), превращаются в комплексные, поскольку в комплексообразовании участвуют ионы соединений, присутствующих в растворе, а также вода. Поэтому гидрометаллургия платиновых металлов основана на использовании их комплексных соединений.

§ 2. Физические свойства

Физические свойства металлов платиновой группы весьма сходны между собой (табл. 28). Это очень тугоплавкие и труднолетучие металлы светло-серого цвета разных оттенков. По плотности платиновые металлы разделяют на легкие (рутений, родий, палладий) и тяжелые (осмий, иридий, платина). Самые тяжелые металлы — осмий и иридий, самый легкий — палладий.

Платина, палладий, родий и иридий кристаллизуются в гранцентрированные кубические (г. ц. к.) решетки. Кристаллические решетки осмия и рутения — гексагональные с плотной упаковкой. При воздействии на растворы солей восстановителями платиновые металлы могут быть получены в виде «черни», обладающей высокой дисперсностью.

Температуры кипения и плавления металлов в обеих триадах убывают слева направо — от рутения к палладию и от осмия к платине, и снизу вверх по вертикали в периодической системе. Наиболее тугоплавкие осмий и рутений, самый легкоплавкий — палладий. Температуры кипения платиновых металлов очень высокие. Однако при прокаливании на воздухе рутений постепенно, а осмий быстро улетучиваются вследствие образования летучих тетраоксидов. Наблюдается также улетучивание платины (начиная с 1000 °C), иридия (с 2000 °C) и родия, объясняемое образованием летучих оксидов.

Осмий, рутений, иридий и родий очень тверды и хрупки.

Таблица 28. Физические свойства платиновых металлов

Металл	Плотность при 20 °С, г/дм ³	Цвет	Температура, °С		Характеристика кристаллической решетки		Удельная теплоемкость, Дж/(моль·К)	Темперопроводность при 25 °С, Вт/(м·К)	Удельное сопротивление при 20 °С, мКОм·см	Твердость по Бринеллю, МПа	Модуль упругости, ППа
			плавления	кипения	структурный тип	параметры решетки при 20 °С, нм					
Ru	12,45	Матово-серый или серебристо-белый	2310	4900	Магния	$a = 0,271$ $c/a = 1,582$	24,0	117	6,71	2000—3000	485
Rh	12,41	Серовато-белый	1960	4500	Медн	$a = 0,380$	25,1	152	4,33	1000—1300	386
Pd	12,02	То же	1552	3980	То же	$a = 0,389$	26,0	75,2	9,93	380—460	124
Os	22,61	Синевато-серый	3050	5500	Магния	$a = 0,273$	24,8	87	8,12	3000—4000	570
Ir	22,65	Серебристо-белый	2443	5300	Медн	$a = 0,384$	25,1	147	4,71	1700—2300	538
Pt	21,45	Серовато-белый, блестящий	1769	4590	То же	$a = 0,392$	25,9	74,1	9,85	390—420	173

Наибольшей твердостью обладает осмий, однако и он может быть растерт в порошок. Родий поддается обработке почти так же трудно, как осмий, иридий — лишь при температуре красного каления. Платина в горячем состоянии хорошо прокатывается и сваривается. Особенно легко механически обрабатывается мягкий и пластичный палладий. Наибольшей тепло- и электропроводностью обладают родий и иридий.

Характерным свойством платиновых металлов является способность абсорбировать на поверхности некоторые газы, особенно водород и кислород. Склонность к абсорбции значительно возрастает у металлов, находящихся в тонкодисперсном и коллоидном состояниях.

Наибольшая способность к абсорбции водорода присуща палладию: 1 объем палладия при комнатной температуре может поглотить до 900 объемов водорода. При поглощении определенного объема водорода кристаллическая решетка палладия расширяется, так как образуются твердые растворы водорода в металле. Абсорбционная способность по отношению к водороду убывает в ря-

ду: $Pd > Ir > Rh > Pt > Ru > Os$. Абсорбированный водород может быть удален при нагревании металлов до 100°C в вакууме. Легче всего он удаляется из палладия, труднее — из платины и, особенно, иридия.

Платина (особенно платиновая чернь) довольно сильно поглощает кислород: 100 объемов кислорода на один объем платиновой черни. Палладий и другие платиновые металлы поглощают кислород значительно меньше.

Вследствие способности к абсорбции газов платиновые металлы, главным образом, палладий, платина и рутений, применяют в качестве катализаторов при реакциях гидрогенизации и окисления. Каталитическая активность их увеличивается при использовании черни. Осмий также обладает высокой каталитической активностью, но осмиевые катализаторы легко отравляются.

§ 3. Химические свойства

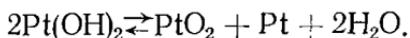
Для платиновых металлов характерна высокая стойкость по отношению к химическим реагентам, которая для разных платиновых металлов проявляется по-разному. Более того, стойкость этих металлов в большой степени зависит от степени их дисперсности. Если компактные платиновые металлы весьма стойки к различным реагентам, даже при повышенной температуре, то дисперсные формы металлов активно взаимодействуют с различными окислителями, особенно при повышенной температуре.

Платина. При обычной температуре платина не взаимодействует с минеральными и органическими кислотами. Серная кислота при нагреве медленно растворяет платину. Полностью платина растворяется в царской водке:

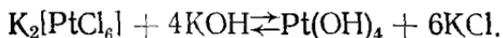


При повышенных температурах платина взаимодействует с едкими щелочами, фосфором и углеродом.

С кислородом платина образует оксиды (II), (III) и (IV): PtO , Pt_2O_3 и PtO_2 . Оксид PtO получается при нагревании порошка платины до 430°C в атмосфере кислорода при давлении 0,8 МПа. Оксид Pt_2O_3 можно получить при окислении порошка металлической платины расплавленным пероксидом натрия. Оксид PtO_2 — порошок черного цвета — получается при кипячении гидроксида платины (II) со щелочью:



Гидроксид платины (IV) можно получить осторожным приливанием щелочи к раствору хлороплатината калия:



Сернистое соединение PtS — порошок коричневого цвета, не растворимый в кислотах и царской водке; PtS₂ — черный осадок, получаемый из растворов действием сероводорода, растворимый в царской водке.

Хлориды платины часто используют в гидрометаллургии и аналитической практике. При 360 °С воздействием хлора на платину можно получить тетрахлорид PtCl₄, который при температуре выше 370 °С переходит в трихлорид PtCl₃, а при 435 °С распадается на хлор и дихлорид PtCl₂, разлагающийся при 582 °С на хлор и металлическую платину; PtCl₂ растворяется в слабой соляной кислоте с образованием платинисто-хлористоводородной кислоты H₂[PtCl₄], при действии на которую солей металлов получают хлороплатиниты Me₂[PtCl₄] (где Me—K, Na, NH₄ и т. д.).

Тетрахлорид платины PtCl₄ при воздействии соляной кислоты образует платинохлористоводородную кислоту H₂[PtCl₆]. Соли ее — хлороплатинаты Me₂[PtCl₆]. Практический интерес представляет хлороплатинат аммония (NH₄)₂[PtCl₆] — кристаллы желтого цвета, малорастворимые в воде, спирте и концентрированных растворах хлористого аммония. Поэтому при аффинаже платину отделяют от других платиновых металлов, осаждая в виде (NH₄)₂[PtCl₆].

В водных растворах сульфаты легко гидролизуются, продукты гидролиза в значительном интервале рН находятся в коллоидном состоянии. В присутствии хлорид-ионов сульфаты платины переходят в хлороплатинаты.

Палладий химически менее стоек, чем платина. Он растворяется в горячей серной и концентрированной азотной кислотах:



С кислородом палладий образует оксид PdO, который при повышении температуры диссоциирует по уравнению



При температурах выше 870 °С палладий полностью восстанавливается. Диоксид PdO₂ темно-красного цвета, сильный окислитель, медленно теряющий кислород уже при комнатной температуре. При 200 °С PdO₂ разлагается на

PdO и кислород; PdO₂ образуется при обработке Me₂[PdCl₆] щелочами.

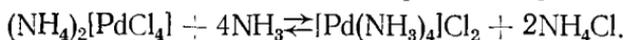
Из соединений палладия с серой известны PdS и PdS₂. С селеном и теллуром палладий образует соединения PdSe, PdSe₂, PdTe и PdTe₂.

Дихлорид палладия PdCl₂ получается из элементов при температуре темно-красного каления. При растворении палладия в царской водке образуется тетрахлорид палладия, образующий с соляной кислотой палладохлористоводородную кислоту H₂[PdCl₆], которая при кипячении переходит в палладистохлористоводородную кислоту:

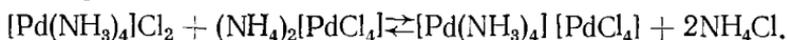


Соли этих кислот — хлоропалладаты Me₂[PdCl₆] и хлоропалладиты Me₂[PdCl₄].

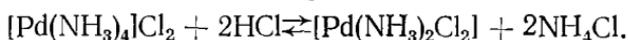
Сульфат палладия PdSO₄·2H₂O, получаемый растворением палладия в серной кислоте, подвергается гидролизу с образованием Pd(OH)₂. В присутствии соляной кислоты он переходит в H₂[PdCl₄]. Известен нитрат палладия Pd(NO₃)₂. Аммиачные соединения характерны для двухвалентного палладия. При добавлении избытка аммиака к раствору хлоропалладита получается тетраминхлорид:



Если к этому раствору добавить хлоропалладита, то выпадает красный осадок соли Вокелена:

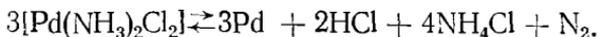


При осторожном добавлении соляной кислоты к раствору тетраминхлорида выпадает светло-желтый мелкокристаллический осадок хлоропалладозамина:



Соль мало растворяется в воде, что используют при отделении палладия от других платиновых металлов.

При прокаливании хлоропалладозамины разлагаются:



Иридий не взаимодействует с кислотами, щелочами, даже царская водка не растворяет компактный иридий. Обычно порошок иридия растворяют спеканием с пероксидом бария или натрия с последующей обработкой спека соляной кислотой или смесью соляной и азотной кислот.

Из кислородных соединений иридия наиболее известны оксиды Ir₂O₃ и IrO₂. Оксид иридия (IV) — сине-черный порошок с металлическим блеском, растворимый в кислотах,

получается из гидроксида $\text{Ir}(\text{OH})_4$ нагреванием до 350°C . Оксид иридия (III) — порошок черного цвета, не растворимый в соляной кислоте и царской водке. Гидроксиды иридия получают из солей иридия (III) и (IV) осаждением щелочами при нагревании.

При пропускании сероводорода через раствор солей иридия при 100°C и выше выпадает осадок тиоиридатной кислоты $\text{H}_3\text{IrS}_3(\text{Ir}_2\text{S}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{S})$. При воздействии на иридий хлора в зависимости от температуры получают хлориды IrCl , IrCl_2 , IrCl_3 . Хлорирование в водных растворах позволяет выделять хлороиридаты $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]$, которые легко восстанавливаются до хлороиридитов $\text{H}_3[\text{IrCl}_6]$. Эти соединения в водных растворах легко гидролизуются и переходят в аквогидроксохлорокомплексы, которые с большим трудом выделяются из растворов.

Из солей иридийхлористоводородной кислоты большое значение при аффинаже имеет хлороиридат аммония, используемый для отделения иридия от других платиновых металлов.

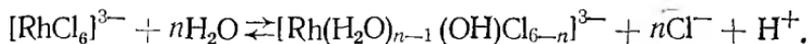
Желтый сульфат иридия (III) состава $\text{Ir}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ получают растворением гидроксида иридия (III) в серной кислоте без доступа воздуха. В водных растворах сульфаты иридия находятся в виде сложных аквогидроксосульфатных комплексов, причем состав их значительно меняется в зависимости от способа получения, поэтому определение форм нахождения иридия в сульфатных растворах — чрезвычайно сложная задача. Обычно наиболее устойчивы многоядерные сульфаты иридия с разным соотношением атомов иридия, находящихся в различной степени окисления (III, IV). Изучение сульфатов иридия необходимо для построения рациональной технологии извлечения этого металла из технологических растворов первичного обогащения шламов.

Родий. Так же, как иридий, родий — малоактивный металл и в компактном виде не растворяется в царской водке. С кислородом он образует соединения Rh_2O_3 и RhO_2 . При пропускании сероводорода через раствор родиевых солей образуется сернистый родий Rh_2S_3 , который при нагревании в токе кислорода или воздуха разлагается с образованием металлического родия.

Хлорид родия RhCl_3 при растворении в соляной кислоте образует родиевохлористоводородную кислоту $\text{H}_3[\text{RhCl}_6]$. Однако ион $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ подвергается акватации уже при концентрации хлор-иона, меньшей 6 M :

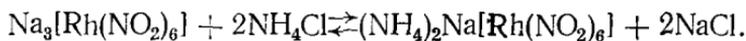


При $\text{pH} > 2,9$ начинается процесс гидролиза родиевых комплексов:

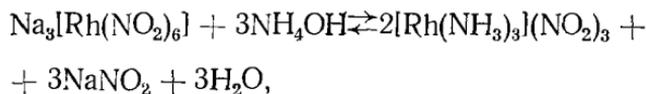


Поэтому в водных растворах трихлорид родия может существовать в виде катионных, анионных и нейтральных аквагидроксохлорокомплексов. Такое многообразие форм затрудняет выделение этого металла из раствора обычными гидрометаллургическими методами.

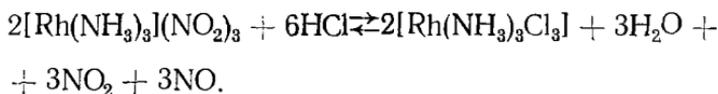
Аналогично ведут себя соли родиевой кислоты — хлорородиаты ($\text{Na}_3[\text{RhCl}_6]$, $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$ и т. д.). При обработке хлорородиата аммония нитритом натрия образуется $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$. Добавка хлористого аммония к раствору этой соли вызывает выпадение практически нерастворимого аммонийнатриевого гексанитрита родия:



При взаимодействии $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ с NH_4OH образуется триаминнитрит родия:

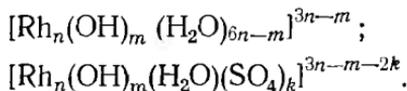


который, взаимодействуя с соляной кислотой, дает мало-растворимый триаминхлорид родия:



Прокаливание триаминхлорида позволяет получить порошок металлического родия. Все приведенные выше реакции используют на аффинажных предприятиях.

Сульфаты родия в водных растворах, как и хлориды, акватируются и гидролизуются, поэтому в сульфатных растворах родий, так же как иридий, находится в виде катионов, анионов и нейтральных аква- и гидроксосульфатных комплексов типа:



Рутений. В отсутствие кислорода воздуха на рутений не

действует даже царская водка. Однако содержащая кислород соляная кислота медленно растворяет рутений. Порошкообразный рутений полностью переходит в RuO_2 при прокаливании в струе кислорода. При температуре выше 600°C образуется летучий тетраоксид рутения RuO_4 — сильный окислитель.

Дисульфид рутения RuS_2 может быть получен осаждением сероводородом из рутениевых солей или непосредственным взаимодействием элементов. Выше 1000°C начинается распад этого соединения на металл и серу. Селенид и теллурид рутения RuSe_2 и RuTe_2 очень похожи на сульфид, но менее устойчивы. Трихлорид рутения RuCl_3 образуется при действии хлора на $\text{Ru}(\text{OH})_3$, дихлорид RuCl_2 — при взаимодействии хлора с металлическим рутением. Тетрахлорид рутения RuCl_4 — непрочное соединение, разлагается, отщепляя хлор.

Комплексные хлориды рутения — $\text{Me}_2[\text{RuCl}_6]$, $\text{Me}_4[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]$ и $\text{Me}_2[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]$ — образуются при поглощении тетраоксида рутения соляной кислотой. Однако в зависимости от концентрации соляной кислоты и времени ее взаимодействия с RuO_4 могут образоваться самые различные промежуточные соединения. Комплексные анионы рутения легко гидролизуются и аквагируются с образованием различных аквагидроксохлорокомплексов. Трехвалентный рутений в водных растворах образует также легко аквагируемый и гидролизуемый комплекс $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$. Поэтому в реальных хлоридных растворах рутений может находиться в виде нейтральных, положительно и отрицательно заряженных аквагидроксохлорокомплексов.

Те же самые процессы акватации и гидратации протекают в сульфатных растворах, содержащих рутений. Обычно в сульфатных растворах присутствуют многоядерные полимеризованные аквагидроксокомплексы рутения (III) и (IV). При этом в растворе находятся одновременно катионные, анионные и нейтральные комплексы этого металла. Поэтому выделение рутения из подобных растворов чрезвычайно затруднено.

Осмий. Порошок осмия легко окисляется кислородом до тетраоксида OsO_4 , который восстанавливается различными органическими восстановителями до диоксида OsO_2 .

Дисульфид осмия OsS_2 может быть получен аналогично RuS_2 . Для осмия, как и для рутения, характерно образование OsSe_2 и OsTe_2 .

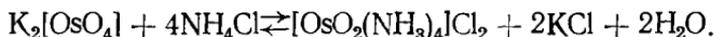
Тетрахлорид осмия OsCl_4 получается при хлорировании осмия. Одновременно может быть получен трихлорид OsCl_3 .

При сплавлении металлического осмия со смесью щелочи и пероксида натрия (или бария) получается осмиат натрия, который при растворении в соляной кислоте образует комплексный хлорид осмия:



Это соединение можно восстановить соляной кислотой до $\text{Na}_3[\text{OsCl}_6]$. Свойства водных растворов комплексных хлоридов осмия напоминают свойства рутениевых комплексов.

В аффинажных операциях большое значение имеет соль Фреми $[\text{OsO}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, которую получают по реакции:



При прокаливании этой соли получается металлический осмий.

Глава XXII

ПОВЕДЕНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ В ОБОГАТИТЕЛЬНЫХ ОПЕРАЦИЯХ

§ 1. Формы нахождения платиновых металлов в рудах

Формы нахождения платиновых металлов в рудах определяют их поведение в последующих процессах обогащения. Поэтому их изучение имеет большое значение для выбора технологической схемы переработки платиносодержащих руд и концентратов. В этом разделе мы остановимся только на основных минералах платиновых металлов, определяющих их поведение в последующих процессах, не затрагивая глубоко все природные минералы платиновых металлов.

Металлы платиновой группы мало распространены в природе. Они встречаются как в коренных, так и в россыпных месторождениях.

Подсчеты содержания платиновых металлов в земной коре были выполнены Кларком и Вашингтоном, а позднее И. и В. Ноддак. Первые принимали в расчет только те платиновые металлы, которые находятся в россыпях и коренных ультраосновных породах, а вторые учитывали также платиновые металлы, находящиеся в рассеянном состоянии. Иногда пользуются данными по распространенности платиновых металлов, приводимыми Гольдшмидтом. Обобщение ряда исследований на основе многочисленных определений дано А. П. Виноградовым.

Таблица 29. Содержание платиновых металлов в земной коре, %

Металл	По Кларку и Вашингтону	По И. и В. Ноддак	По Гольд- шмидту	По А. П. Виноградову
Платина	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-7}$
Палладий	$6 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Иридий	$5 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-7}$
Родий	$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-7}$
Осмий	$9 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Рутений	$3,6 \cdot 10^{-11}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-7}$

В табл. 29 приведены сводные данные о содержании платиновых металлов в земной коре по Кларку и Вашингтону, И. и В. Ноддак, Гольдшмидту и А. П. Виноградову.

Месторождения платиновых металлов разделяют на два основных типа: 1) связанные с ультраосновными породами (преимущественно дунитами); 2) содержащие, главным образом, в основных породах (норитах, габбродолеритах) скопления сульфидов меди, никеля, железа. Месторождения первого типа особенно широко представлены в пределах Урала, а второго — (медно-никелевые) в Садбери (Канада) и Норильске. Дунитовые месторождения находятся также в Южной Африке, Колумбии, США и других странах.

Платиновые месторождения. К собственно платиновым относятся коренные и россыпные месторождения Колумбии и др. Поскольку в настоящее время основная масса платиновых металлов добывается из сульфидных медно-никелевых руд, эти месторождения потеряли свое значение.

В уральских месторождениях минералы платиновых металлов генетически связаны с глубинными ультраосновными породами, главным образом, с дунитами. Платинусодержащие россыпи образуются в результате размыва, разру-

Таблица 30. Средний состав уральской россыпной и коренной платины, %

Тип месторождения	Pt	Ir	Fe	Cu	Ni	Pd	Rh	Os
Россыпная	77,5	7,8	14,0	2,8	—	0,3	0,6	2,0
Коренная	76,7	3,6	13,1	5,1	0,1	0,1	0,6	—
Средний состав аффинируемой платины	78,4	2,95	—	—	—	0,33	0,5	0,41

шения коренных пород. Их обогащение происходит за счет смыва более легких частиц породы.

Химические составы уральской россыпной и коренной платины приведены в табл. 30.

Однако состав уральской самородной платины колеблется в значительных пределах в зависимости от места добычи. Крайними пределами колебаний состава могут быть следующие разновидности:

1) поликсен-платина, содержащая 6—10 % Fe; 2) ферроплатина (12—20 % Fe).

Очень часто встречаются палладистая платина, содержащая 60—90 % Pt и 7—39 % Pd; иридная платина (55—60 % Pt, до 30 % Ir). Следует отметить, что самородная платина и ферроплатина присутствуют также в платинусодержащих медно-никелевых сульфидных рудах, обнаруженных, например, в южноафриканских месторождениях.

Интересны минералы, содержащие осмий и иридий. В осмистом иридии, полученном из различных месторождений, было от 24 до 77 % Ir и от 21 до 46 % Os при различном количестве платины (1—13 %), рутения (0,2—12 %), родия (0,2—3,0 %) и других элементов. По физико-химической природе осмистый иридий является твердым раствором иридия в осмии.

Месторождения платинусодержащих сульфидных медно-никелевых руд. Примерами месторождений, в которых платиновые металлы сопутствуют медно-никелевым сульфидным рудам и могут быть получены при рафинировании никеля и меди, являются месторождения в Садбери (Канада), южноафриканские и др.

Ниже дано соотношение элементов платиновой группы в рудах различных месторождений, % (отн.)

	Pd	Pt	Rh	Ir	Ru	Os
Садбери (Канада)	46,3	42,0	4,2	1,2	5,3	1,0
Потгитерсруст (в горизонте Меренского, ЮАР)	47,7	43,6	3,1	0,8	4,2	0,6

Платина в канадских месторождениях встречается в виде сперилита $PtAs_2$, куперита PtS , брэггита (Pd, Pt, Ni) S и некоторых других более редких минералов. Однако большая часть платиновых металлов находится в сульфидах в виде твердого раствора. Содержание платины и палладия в рудах достигает 1,5—2,0 г на 1 т руды.

Примерно такой же минералогический состав по платиновым металлам имеют южноафриканские руды, кроме того, здесь найдена самородная платина и ферроплатина.

Однако содержание платиновых металлов в них гораздо выше.

Каждому типу руд и их минеральным разновидностям свойственны свои особенности платиновой минерализации, обусловленные различной обогащенностью платиновыми металлами, различным соотношением платины, палладия, иридия, родия, рутения и осмия, а также различием форм нахождения металлов.

Многообразие типов руд и различие форм нахождения платиновых металлов в медно-никелевых рудах вызывает большие сложности с полнотой извлечения платиновых металлов в готовые концентраты, направляемые в металлургическую переработку.

§ 2. Получение платиновых металлов из россыпей

Россыпи платиновых металлов, образованные в результате разрушения коренных пород, известны во многих странах, но промышленные запасы в основном сосредоточены в Колумбии, Южной Африке, Бразилии и др. Еще в начале XX в. россыпные месторождения были основными источниками получения платиновых металлов. Однако сейчас доля добычи платины и ее спутников из этих месторождений значительно уменьшилась.

Процесс извлечения платиновых металлов из россыпей сводится к двум группам операций: добыче песков и их обогащению гравитационными методами. Пески можно добывать подземными и открытыми способами; как правило, применяют открытые горные работы, выполняемые в два этапа: вскрыша пустой породы и добыча платинусодержащих песков. Добычу песков обычно совмещают с их гравитационным обогащением в одном агрегате, например, драге.

Добытая горная масса из дражных черпаков поступает в промышленную бочку, где осуществляется дезинтеграция и грохочение. Процесс дезинтеграции горной массы в бочке происходит посредством механического разделения и размыва ее водой при перекачивании породы внутри бочки и орошении напорной струей воды. Порода при этом разделяется на два продукта: верхний (галька, крупные камни, неразмывтые камни глины) не содержит платины и направляется в отвал; нижний поступает последовательно на шлюзы, отсадочные машины и концентрационные столы. В результате обогащения получается шлюховая платина, содержащая до 70—90 % платиновых металлов. Ее направляют на аффинаж.

§ 3. Извлечение платиновых металлов при обогащении сульфидных платинусодержащих руд

Технологические схемы извлечения платиновых металлов при обогащении вкрапленных руд определяются формами нахождения этих металлов в данном месторождении. Если платиновые металлы представлены самородной платиной и ферроплатиной, то в технологическую схему обогащения входит операция по получению гравитационного концентрата

та, содержащего повышенные концентрации платиновых металлов. Если в рудах платиновые металлы, в частности платина, находятся в виде магнитной ферроплатины, то обычно применяют магнитную сепарацию с последующей переработкой богатого продукта либо в отдельном цикле, либо совместно с никелевым концентратом в пирометаллургическом процессе. Первую схему применяют, например, для обогащения платинусодержащих руд Южной Африки.

Технологический процесс гравитационно-флотационного обогащения южноафриканских руд включает дробление исходной руды с последующим тонким измельчением ее в две стадии в шаровых мельницах, работающих в замкнутом цикле с гидrocиклонами.

Свободные зерна самородной платины отделяют в цикле измельчения на шлюзах с кордероевым покрытием. Полученные концентраты подвергают перечистке на концентрационных столах с получением гравитационного концентрата, содержащего 30—35 % Pt, 4—6 % Pd и 0,5 % других металлов платиновой группы.

Пульпу после выделения гравитационного концентрата сгущают и направляют на флотацию. Конечным продуктом флотации является концентрат, содержащий, %: 3,5—4,0 Ni; 2,0—2,3 Cu; 15,0 Fe; 8,5—10,0 S; сумма платиновых металлов 110—150 г/т. Этот концентрат поступает в металлургическую переработку. Извлечение платиновых металлов в цикле обогащения достигает 82—85 %.

Бедная вкрапленная руда месторождения Садбери (Канада) подвергается дроблению, измельчению с последующей флотацией и магнитной сепарацией. В результате получается никелевый концентрат, содержащий платиновые металлы, медный концентрат, в состав которого входят золото и серебро, и пирротиновый концентрат, практически не имеющий благородных металлов.

При обогащении вкрапленных руд отечественных месторождений получают два концентрата: медный и никелевый. Значительные потери металлов-спутников с хвостами обогащения объясняются тем, что они ассоциированы с пирротином, уходящим в отвал. Как было показано выше, некоторая часть платины также связана с пирротином, поэтому извлечение ее несколько ниже, чем палладия, который, в основном, рассеян в пентландите.

В последние годы в связи с возросшим спросом на благородные металлы и повышением цен на них во всем мире начали проводить большие работы по повышению извлечения платиновых металлов в цикле обогащения, так как

именно здесь теряется основная их масса. Вероятно, в ближайшее время следует ожидать появления новых технологических схем обогащения и переработки отвалных в настоящее время продуктов.

Глава XXIII

ПОВЕДЕНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ СУЛЬФИДНЫХ ПЛАТИНУСОДЕРЖАЩИХ РУД И КОНЦЕНТРАТОВ

§ 1. Основные технологические операции переработки медно-никелевых концентратов

Как было показано в предыдущей главе, при обогащении сульфидных медно-никелевых руд получают медный и никелевый концентраты, перерабатываемые по сложной технологической схеме (рис. 141). Никелевый концентрат после агломерации или окатывания плавят в электротермических (реже отражательных) печах с получением штейна и шлака. Шлак на некоторых заводах после грануляции и измельчения подвергают флотации для извлечения взвешенных частиц штейна, содержащих платиновые металлы. Штейн, концентрирующий основную массу платиновых металлов, проходит операцию конвертирования с получением шлаков, направляемых на обеднительную электроплавку, и фанштейна, который медленно охлаждается, дробится, измельчается и флотируется с получением медного концентрата, перерабатываемого в медном производстве, и никелевого, направляемого на обжиг в печах кипящего слоя.

При охлаждении фанштейна компоненты претерпевают кристаллизацию в следующей последовательности: первичные кристаллы сульфида меди → двойная эвтектика, состоящая из сульфидов меди и никеля, → тройная эвтектика, состоящая из сульфидов меди, никеля и медно-никелевого металлического сплава. Металлический сплав, выход которого на различных заводах составляет 8—15 %, коллектирует до 95 % платиновых металлов, содержащихся в фанштейне. Поэтому на некоторых заводах металлическую фазу выделяют магнитной сепарацией и направляют на восстановительную плавку с получением анодов.

Полученную после обжига никелевого концентрата закись никеля подвергают восстановительной плавке на ано-

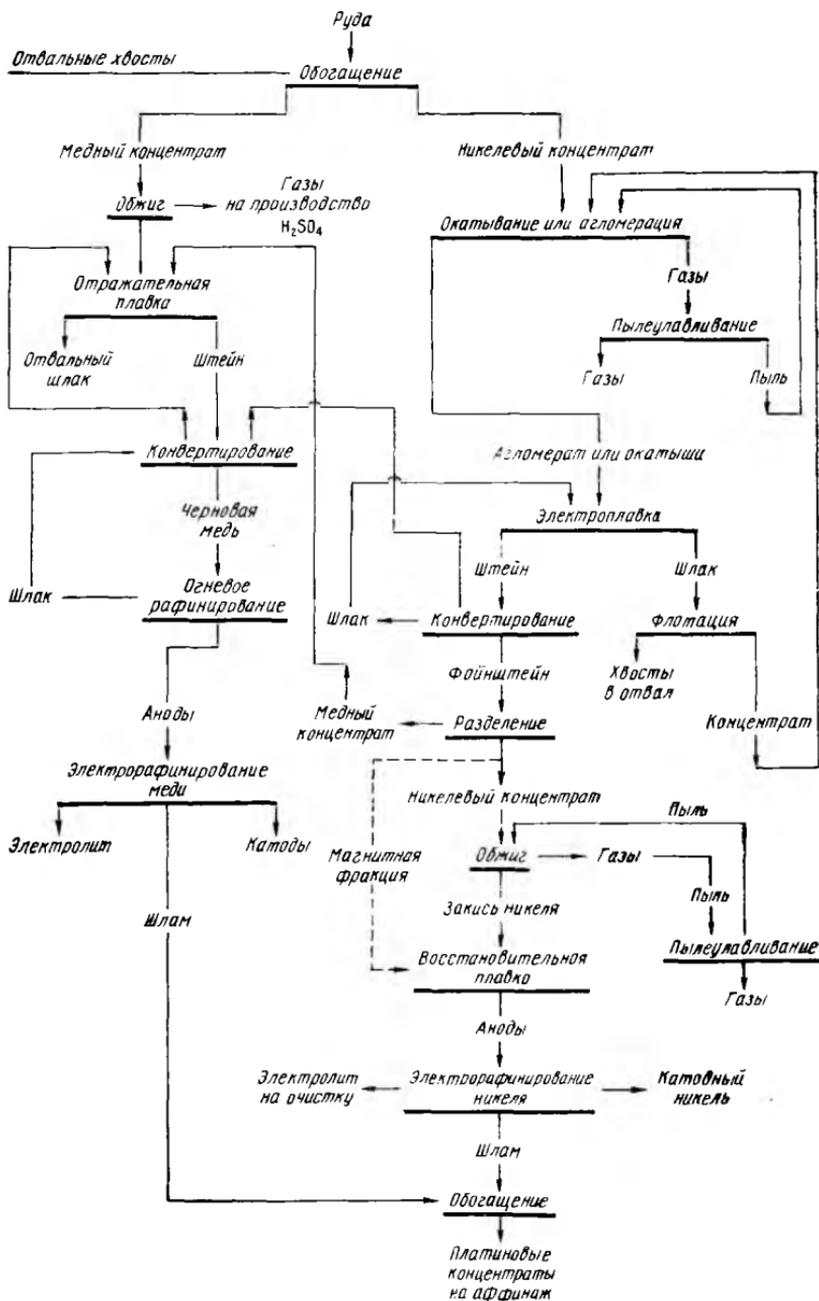


Рис. 141. Технологическая схема переработки сульфидных медно-никелевых руд

ды в дуговых электропечах. Аноды подвергают электрорафинированию; выпадающий на аноде шлак концентрирует основную массу платиновых металлов.

Платиновые металлы, находящиеся в медном концентрате, после обжига, отражательной плавки, конвертирования и огневого рафинирования концентрируются в медных анодах, откуда после электрорафинирования переходят в медный шлак. Медный и никелевый шламы обогащают с получением концентратов, содержащих до 60 % платиновых металлов. Эти концентраты направляют на аффинаж.

В последние годы для переработки медных и никелевых концентратов предложены высокоинтенсивные автогенные процессы: плавка в жидкой ванне, взвешенная плавка, кислородно-взвешенная плавка и др. Применяют также гидрометаллургическую переработку платинусодержащих сульфидных концентратов с использованием окислительного автоклавного выщелачивания, соляно- и сернокислого выщелачивание, хлорирование при контролируемом потенциале и другие процессы.

Таким образом, платиновые металлы в процессе пиро- и гидрометаллургической переработки подвергают воздействию окислителей при температурах до 1200—1300 °С, действию кислот при высоких окислительных потенциалах среды, анодному растворению при значительных электроположительных потенциалах. Поэтому необходимо рассмотреть поведение этих металлов в различных процессах с целью создания условий для повышения извлечения их в принятых и проектируемых технологических схемах переработки платинусодержащих сульфидных медно-никелевых концентратов.

§ 2. Физико-химические основы поведения платиновых металлов при переработке сульфидного сырья

Пирометаллургические процессы

При переработке сульфидных руд пирометаллургическими методами благородные металлы частично теряются с отвальными шлаками, пылями и газами. Для теоретической оценки возможности таких потерь и создания условий для их уменьшения большой интерес представляет зависимость свободных энергий образования оксидов и сульфидов благородных металлов от температуры.

Как видно из рис. 142, оксид золота не может существовать при обычных условиях, оксид серебра распадается

уже при слабом нагревании (около 470 К), оксиды платиновых металлов в атмосфере кислорода устойчивы и при повышенных температурах.

В системе Ir—O ($P_{O_2} = 0,1$ МПа) (рис. 143) в парах присутствуют $IrO_{3(r)}$ и $IrO_{2(r)}$, причем выше 1780 К преобладает $IrO_{2(r)}$. Свободные энергии образования газообразных диоксидов платины и палладия (см. рис. 142), родия (см. рис. 143) имеют высокие положительные значения, поэтому

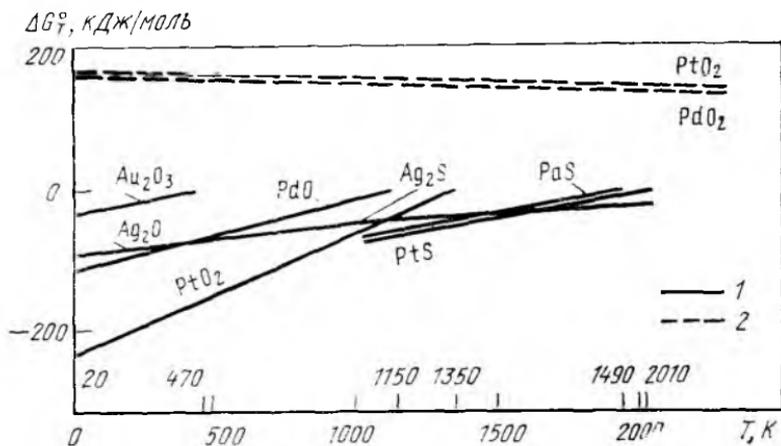


Рис. 142. Зависимость свободных энергий образования оксидов и сульфидов серебра, золота, палладия и платины от температуры:

1 — твердое состояние; 2 — газообразное состояние

и равновесные упругости этих соединений будут, по-видимому, невелики.

В системе Ru—O (при $P_{O_2} = 0,1$ МПа (рис. 144) высокие отрицательные значения свободных энергий образования характерны для $RuO_{4(r)}$ и $RuO_{3(r)}$, поэтому равновесные давления этих оксидов будут достаточно высоки, причем ниже 1270 К в газовой фазе преобладает тетраоксид рутения, выше этой температуры содержание RuO_3 больше, чем RuO_4 . При температурах выше 1870 К в газовой фазе может присутствовать $RuO_{2(r)}$. Последний преобладает в парах при температурах ~ 2400 К.

В системе Os—O (при $P_{O_2} = 0,1$ МПа) ниже 1480 К в газовой фазе преобладает $OsO_{4(r)}$. Выше этой температуры $P_{OsO_3} > P_{OsO_4}$. Триоксид осмия будет основным компонентом в парах, даже при очень высоких температурах (~ 2300 К).

Из рис. 142—144 видно, что сульфиды благородных металлов в атмосфере серы относительно устойчивее, чем соответствующие оксиды этих же металлов в атмосфере кислорода. В этом отношении благородные металлы более «похожи» на медь, чем на железо или никель, характеризующиеся стабильными окисленными формами.

В табл. 31 даны термодинамические характеристики процессов окисления сульфидов благородных металлов.

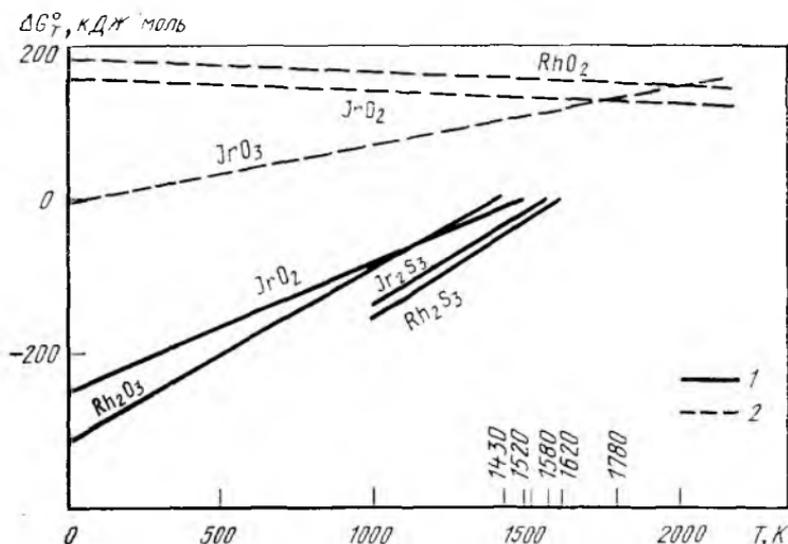


Рис. 143. Зависимость свободных энергий образования оксидов и сульфидов иридия и родия от температуры (обозначения как на рис. 142)

Как следует из этих данных, при 1173 и 1573 К наиболее интенсивно должны протекать процессы окисления сульфидов серебра и палладия (реакции 1, 2 и 8), затем — окисление сульфидов рутения, осмия, иридия и родия (реакция 3—5, 7). С ними могут конкурировать реакции окисления сульфидов с образованием газообразных оксидов (реакции 9—13). Окисление сульфидов с образованием газообразных диоксидов родия, палладия и платины, по-видимому, мало характерно, поскольку значения ΔG_T^0 этих процессов положительнее, чем процессов образования твердых оксидов (ср. реакции 6—8 и 14—16).

К сожалению, приведенные данные можно использовать при работе с чистыми платиновыми металлами или их соединениями. В большинстве реальных объектов содержания платиновых металлов невелики (десятки или сотни грам-

Т а б л и ц а 31. Свободные энергии окисления сульфидов благородных металлов

№ реакции	Реакция	Уравнение свободной энергии ΔG_T^0 , Дж/моль	ΔG_T^0 , кДж/моль O_2 при температуре, К		
			1173	1273	1573
1	$Ag_2S_{(ж)} + O_2(r) = 2Ag_{(ж)} + SO_2(r)$	$-281\ 000 + 42,3 \cdot T$	-	-227	-214
2	$Ag_2S_{(ТВ)} + O_2(r) = 2Ag_{(ТВ)} + SO_2(r)$	$-269\ 000 + 30,6 \cdot T$	-233	-	-
3	$\frac{1}{6}Ir_2S_3 + O_2(r) = \frac{2}{3}IrO_2(ТВ) + \frac{2}{3}SO_2(r)$	$-241\ 500 + 59,9 \cdot T$	-171	-165	-
4	$\frac{1}{3}RuS_2(ТВ) + O_2(r) = \frac{1}{3}RuO_2(ТВ) + \frac{2}{3}SO_2(r)$	$-235\ 500 + 49,1 \cdot T$	-178	-173	-158
5	$\frac{1}{3}OsS_2(ТВ) + O_2(r) = \frac{1}{3}OsO_2(ТВ) + \frac{2}{3}SO_2(r)$	$-233\ 000 + 48,3 \cdot T$	-176	-172	-157
6	$\frac{1}{2}PtS_2(ТВ) + O_2(r) = \frac{1}{2}PtO_2(ТВ) + \frac{1}{2}SO_2(r)$	$-228\ 000 + 87,5 \cdot T$	-125	-117	-
7	$\frac{2}{9}Rh_2S_3(ТВ) + O_2(r) = \frac{2}{9}Rh_2O_3(ТВ) + \frac{2}{3}SO_2(r)$	$-221\ 200 + 42,7 \cdot T$	-171	-167	-
8	$PdS_{(ТВ)} + O_2(r) = Pd_{(ТВ)} + SO_2(r)$	$-220\ 000 - 2,9 \cdot T$	-223	-224	-225
9	$\frac{1}{4}OsS_2(ТВ) + O_2(r) = \frac{1}{4}OsO_4(r) + \frac{1}{2}SO_2(r)$	$-194\ 000 + 39,6 \cdot T$	-148	-144	-132
10	$\frac{2}{7}OsS_2(ТВ) + O_2(r) = \frac{2}{7}OsO_3(r) + \frac{4}{7}SO_2(r)$	$-169\ 000 + 9,2 \cdot T$	-158	-157	-155
11	$\frac{1}{4}RuS_2(r) + O_2(r) = \frac{1}{4}RuO_4(r) + \frac{1}{2}SO_2(r)$	$-147\ 100 + 28,5 \cdot T$	-114	-111	-102
12	$\frac{2}{7}RuS_2(r) + O_2(r) = \frac{2}{7}RuO_3(r) + \frac{4}{7}SO_2(r)$	$-132\ 200 + 5,5 \cdot T$	-126	-125	-124
13	$\frac{1}{6}IrS_3(ТВ) + O_2(r) = \frac{1}{3}IrO_3(r) + \frac{1}{3}SO_2(r)$	$-115\ 000 + 3,4 \cdot T$	-111	-111	-110
14	$\frac{1}{6}Rh_2S_3(ТВ) + O_2(r) = \frac{2}{6}RhO_2(r) + \frac{3}{6}SO_2(r)$	$-57\ 000 - 11,9 \cdot T$	-71	-72	-
15	$\frac{1}{2}PdS_{(ТВ)} + O_2(r) = \frac{1}{2}PdO_3(r) + \frac{1}{2}SO_2(r)$	$-24\ 300 - 6,1 \cdot T$	-31	-32	-34
16	$\frac{1}{2}PtS_{(ТВ)} + O_2(r) = \frac{1}{2}PtO_2(r) + \frac{1}{2}SO_2(r)$	$-17\ 600 - 7,5 \cdot T$	-26	-27	-29

мов на тонну). Поэтому для термодинамических расчетов реальных процессов необходимо учитывать активности платиновых металлов в сульфидных продуктах. Однако в литературе такие данные практически отсутствуют.

Тем не менее термодинамические расчеты позволяют оценить поведение и предсказать потери платиновых металлов в различных пирометаллургических процессах переработки руд и концентратов, содержащих эти металлы.

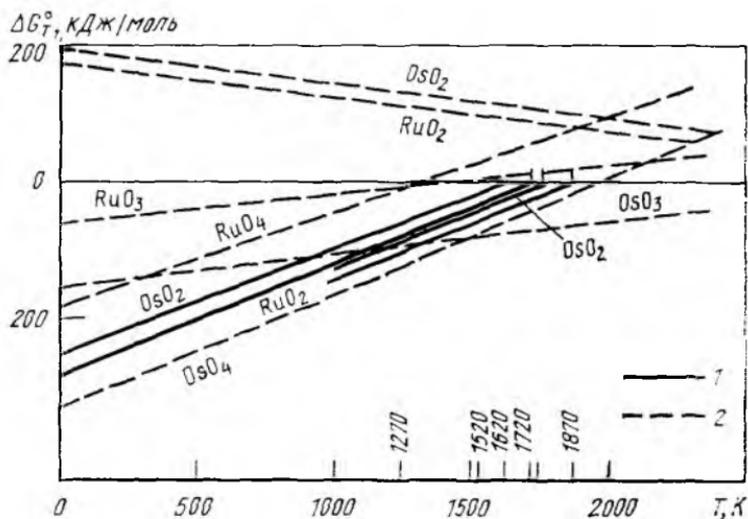


Рис. 144. Зависимость свободных энергий образования оксидов и сульфидов рутения и осмия от температуры (обозначения как на рис. 142)

Агломерация. В процессе агломерации сульфидный концентрат подвергается окислованию и частичной десульфурации при 1000—1100 °С, что сопровождается процессами разложения высших сульфидов и окисления получившихся продуктов кислородом воздуха. Исходя из приведенных термодинамических данных, не следует предполагать каких-либо потерь платины, палладия, родия и иридия с газовой фазой. При окислении сульфидов рутения и осмия предпочтительнее образование твердых оксидов. Следует однако учитывать, что твердый диоксид осмия при температуре выше примерно 500 °С диспропорционирует на газообразные OsO_4 или OsO_3 и Os . Кроме того, термодинамические расчеты не исключают полностью образования газообразных оксидов осмия и рутения. Поэтому в процессе агломерации следует ожидать частичного (5—15 %) улету-

чивания осмия и рутения с газовой фазой. Уменьшение этих потерь возможно при замене агломерации окомкованием в грануляторах.

Электроплавка сульфидного никель-медного концентрата осуществляется в электропечи, куда поступает концентрат, содержащий в зависимости от месторождения от 20 до 150 г/т платиновых металлов. В шихту вместе с окатышами и агломератом добавляют оборотные продукты и, в зависимости от состава исходного сырья, известняк или песчаник. Температура расплава на границе с электродом достигает 1300—1400 °С. Пустая порода ошлаковывается; шлак сливают, гранулируют. На предприятиях ЮАР его подвергают измельчению и флотации с целью возможно более полного извлечения благородных металлов. Содержание благородных металлов в шлаке в зависимости от режима плавки и состава концентрата колеблется от 0,3 до 1,0 г/т. Штейн концентрирует основную массу платиновых металлов. Содержание их в штейне колеблется в пределах 100—600 г/т.

Процесс плавки протекает в основном в восстановительном режиме, поэтому потери платиновых металлов в этом процессе определяются механическими потерями мелких королек штейна, взвешенных в шлаковой фазе. Эти потери могут быть устранены флотацией шлаков с извлечением платиновых металлов в сульфидный концентрат, что, как было указано, применяется на заводах ЮАР. При этом извлечение палладия, платины, иридия, родия может достигать более 99,0 %. Несколько ниже извлечение осмия и рутения, которые могут в большей степени, чем другие платиновые металлы, растворяться в шлаке.

Конвертирование. Полученный при электроплавке штейн подвергается конвертированию. Эта операция — общая для всех заводов, перерабатывающих платинусодержащее сульфидное медно-никелевое сырье. Конвертирование, цель которого состоит в возможно более полном удалении сульфида железа из никель-медных штейнов, осуществляется при температуре около 1200 °С. Процесс протекает в сульфидных расплавах, где активность платиновых металлов очень велика. Поэтому в процессе конвертирования в шлаковую фазу в очень незначительных количествах переходят платина (<0,5 %), палладий (<0,5 %), родий (<1,0 %), иридий (<1,0 %). Более того, конвертерные шлаки перерабатываются в обеднительных печах, поэтому общие потери благородных металлов при конвертировании сравнительно малы. Однако рутений и осмий теряются, вероятно, в результате протекания окислительных реакций. Так, со шла-

ками теряется $\sim 5\%$ Ru, $\sim 10\%$ Os. При обеднении шлаков эти металлы практически не извлекают.

Полученный фاینштейн содержит в зависимости от состава исходного сырья 300—1600 г/т суммы платиновых металлов. Например, фاینштейн, получаемый на предприятиях компании «Растенбург платинум майнз, ЛТД», (ЮАР), имеет следующий состав, г/т: 825 Pt, 499 Pd, 127 Ru, 63 Rh, 9,07 Ir, 2,0 Os, 36 Au, 63 Ag.

При обжиге никелевого концентрата в печах кипящего слоя процесс окисления протекает весьма интенсивно и поэтому сопровождается значительными потерями осмия и рутения, переходящих в газовую фазу.

Восстановительная электроплавка закиси никеля на металлический никель не вызывает значительных потерь платиновых металлов. Механические потери их с пылями могут быть уменьшены в результате совершенствования системы пылеулавливания. Переход в шлаки не вызывает дополнительных потерь, так как шлаки в этом процессе являются обратными продуктами.

Взвешенная плавка сульфидных материалов осуществляется в окислительной атмосфере при температуре около 1300 °С. Вследствие присутствия при плавке большой массы расплавленного штейна потери рутения и осмия невелики.

Пирометаллургическая переработка медных концентратов, содержащих платиновые металлы, включает обжиг при 800—900 °С, отражательную плавку, конвертирование и огневое рафинирование меди. В последние годы для переработки медных концентратов широкое применение получили автогенные процессы: взвешенная плавка и плавка в жидкой ванне.

Химические реакции и температурный режим обжига медных концентратов примерно те же, что при агломерации, поэтому термодинамическая оценка обжига и ориентировочные потери металлов с газовой фазой аналогичны приведенным данным по агломерации.

Поведение платиновых металлов при переработке медных концентратов современными автогенными процессами практически не отличается от поведения этих металлов при плавке никелевых концентратов в тех же агрегатах. Отражательная плавка медных концентратов по поведению платиновых металлов аналогична рудно-термической плавке никелевых концентратов. То же самое можно сказать о первом периоде конвертирования медных штейнов. Однако во втором периоде конвертирования в случае высокого окисли-

тельно-восстановительного потенциала расплава (переокисление расплава) возможно образование тетраоксида осмия и переход его в газовую фазу.

Таким образом, существующие пирометаллургические способы переработки сульфидного сырья, содержащего платиновые металлы, обеспечивают достаточно высокое извлечение в черновые никель и медь платины и палладия. Осмий же и рутений, образующие при высоких температурах летучие оксиды OsO_4 и RuO_4 , могут теряться с газовой фазой, более чем на 50 %. Уменьшение этих потерь — серьезная задача для исследователей и технологов, перерабатывающих платинусодержащее сырье.

Гидрометаллургические процессы

Как было показано ранее, платиновые металлы, содержащиеся в сульфидных медно-никелевых рудах, проходят через пирометаллургические операции, концентрируются в черновом металле и поступают на электролитическое рафинирование никелевых и медных анодов. Причем в зависимости от условий проведения этих операций большее или меньшее количество платиновых металлов может переходить в сбросные или оборотные продукты, что в конце концов приводит к безвозвратным их потерям.

Проблема изучения анодного растворения платинусодержащих сплавов включает в себя следующие основные вопросы: формы нахождения платиновых металлов в исходном сплаве; факторы, управляющие переходом платиновых металлов в раствор; формы нахождения платиновых металлов в полученных растворах; формы нахождения платиновых металлов в нерастворимом анодном осадке, так называемом шламе.

Лучше других изучены формы нахождения платиновых металлов в растворах. В табл. 32 приведены сведения о формах нахождения платиновых металлов, взятые из литературных данных, и, хотя в реальных электролитах для микроколичеств платиновых металлов возможно более глубокое протекание процессов гидролиза и акватации, исследователи и технологи в какой-то степени могут опираться на эти данные.

При содержании в сплавах 0,01—1,0 % платинового металла, он замещает в кристаллической решетке сплава атомы никеля или меди, не образуя самостоятельных кристаллических структур (рис. 145). Известно, что в присутствии сульфидной, оксидной и металлической фаз платиновые металлы концентрируются в металлической фазе. По-

этому в никелевых и медных промышленных анодах, содержащих в качестве примесей сульфидные и оксидные фазы, платиновые металлы равномерно распределены в металлической фазе, образуя кристаллическую решетку замещения. Это приводит к образованию в решетке сплава микроучастков (зон) с более положительным равновесным потенциалом. Металлы в этих зонах не растворяются при потенциале

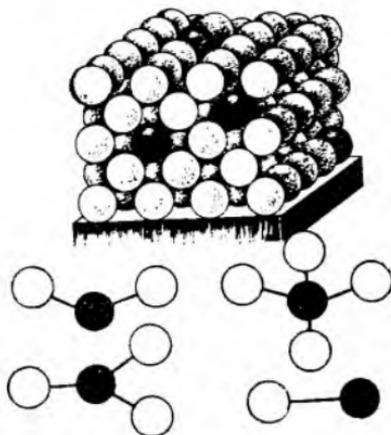
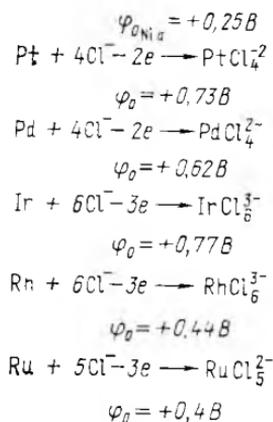


Рис. 145. Растворение кристаллической решетки никеля с включением платиновых металлов

работающего анода и выпадают в нерастворимый осадок—шлам. В случае повышения потенциала анода до величины, соответствующей потенциалу ионизации платиновых металлов, начинается переход этих металлов в раствор. Степень перехода будет увеличиваться, если в растворе платиновые металлы образуют стойкие комплексные соединения. Поведение платиновых металлов при электролизе зависит также от характера взаимодействия их с основным компонентом сплава (образование химических соединений, типа кристаллической решетки и т. д.).

Таким образом поведение платиновых металлов при электрохимическом растворении анодов будет определяться потенциалом анода, составом раствора и природой растворяемого сплава. Поэтому, варьируя в широких пределах потенциал платиносодержащего анода и состав электролита, можно получить полную картину поведения платиновых металлов при электрохимическом растворении сплавов.

На рис. 146, а—в показана зависимость процента перехода платиновых металлов в раствор от потенциала анода

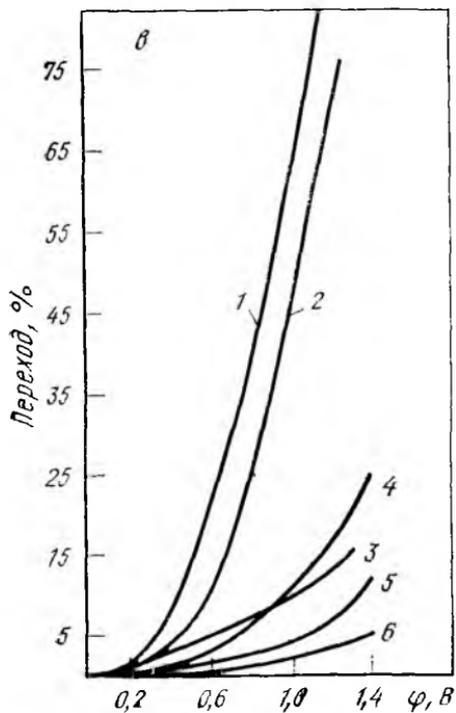
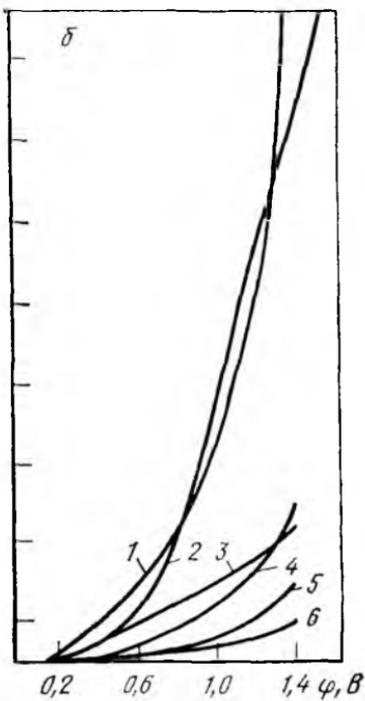
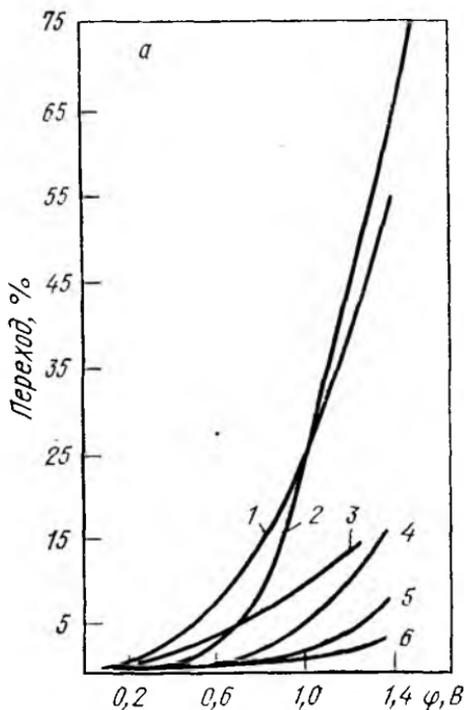


Рис. 146. Зависимость процента перехода платиновых металлов в раствор от потенциала анода в сульфатном (а), сульфато-хлоридном (б) и хлоридном (в) растворах:

1 — рутений; 2 — родий; 3 — осмий; 4 — палладий; 5 — иридий; 6 — платина

Т а б л и ц а 32. Ф о р м ы н а х о ж д е н и я п л а т и н о в ы х м е т а л л о в в с у л ь ф а т н ы х, с у л ь ф а т н о - х л о р и д н ы х и х л о р и д н ы х р а с т в о р а х

Металлы	Растворы		
	сульфатный	сульфатно-хлоридный	хлоридный
Палладий	Pd^{2+} со слабо координированными группами SO_4^{2-}	$[\text{PdCl}_4]$	$[\text{PdCl}_4]^{2-}$
Платина	$[\text{Pt}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$	$[\text{PtCl}_4]^{2-}$ при $\varphi_{\text{в}} < 1,4 \text{ В}$; PtCl_6 при $\varphi_{\text{а}} > 1,4 \text{ В}$	$[\text{PtCl}_4]^{2-}$ при $\varphi_{\text{а}} < 1,4 \text{ В}$; $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ при $\varphi_{\text{а}} > 1,4 \text{ В}$
Родий	$[\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n]^{2-}$	$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$ и $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_4]$	$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$; $[\text{RhCl}_6]^{3-}$
Иридий	$[\text{Ir}_2(\text{SO}_4)_4]^{2-}$ при $\varphi_{\text{а}} < 1,4 \text{ В}$ $[\text{Ir}_2(\text{SO}_4)_5]^{2-}$ при $\varphi_{\text{а}} > 1,4 \text{ В}$ и продукты их гидролиза: $[\text{Ir}_a(\text{SO}_4)_b(\text{OH})_c \cdot (\text{H}_2\text{O})_d]^{3a-2b-c}$	$[\text{IrCl}_6]^{3-}$ или $[\text{IrCl}_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$	$[\text{IrCl}_6]^{3-}$ или $[\text{IrCl}_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$
Рутений	«Бурый сульфат», отношение катионной формы к анионной $\sim 1:1$	$[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$ $[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$ и продукты гидролиза типа $[\text{Ru}_2(\text{OH})_4\text{Cl}_6]^{2-}$	$[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$ $[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$ и продукты гидролиза типа $[\text{Ru}_2(\text{OH})_4\text{Cl}]^{2-}$
Осмий	$[\text{Os}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$	$[\text{Os}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$	$[\text{Os}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$

при анодном растворении искусственных бинарных сплавов с никелем (содержание платинового металла в сплаве 0,01; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0 %) в сульфатном (0,2 NaCl), сульфатно-хлоридном и хлоридном электролитах. Как видно из графиков, увеличение анодного потенциала вызывает закономерное увеличение перехода металла в раствор, причем при фиксированном потенциале процент перехода не зависит от содержания платинового металла в аноде в пределах от 0,01 до 1,0 %. Так, повышение потенциала анода от 0,2 В до 1,4 В вызывает увеличение перехода в сульфатно-хлоридный раствор от 0,2 до 4 % Pt, от 0,3 до 8 % Ir, от 0,2 до 16 % Pd, от 1,0 до 15 % Os, от 1,0 до 80 % Rh, от 2,5 до 60 % Ru. Возрастание концентрации хлорид-иона повышает переход платиновых металлов в раствор. Скорость перехода также закономерно возрастает с повышением по-

тенциала анода. Примерно те же зависимости получаются при растворении тройных сплавов, а также производственных анодов, содержащих платиновые металлы. При этом следует иметь в виду, что такой фактор, как потенциал анода, учитывает буквально все изменения в режиме электролиза. Поэтому простое изменение анодного потенциала позволяет предсказать поведение платиновых металлов при любом изменении в процессе электролиза.

Сведения о формах нахождения платиновых металлов в шламе, в который переходит из анода основная их часть, позволяют осуществить наиболее рациональную технологию переработки шламов, связанную с минимальными затратами и минимальными потерями ценного сырья.

Точки зрения исследователей на механизм шламообразования можно разделить на три группы. В первых, наиболее ранних работах предполагалось, что платиновые металлы находятся в аноде в виде самостоятельных фаз (сульфидов, селенидов, теллуридов или металлических включений), которые, вследствие более положительного равновесного потенциала окисления по сравнению с потенциалом растворяющегося анода, выпадают в шлам. Позднее, однако, было показано, что в присутствии металлической фазы микроколичества платиновых металлов концентрируются в этой фазе, замещая в узлах кристаллической решетки атомы основного металла. Поэтому гипотеза о существовании в аноде самостоятельных соединений или фаз платиновых металлов и выпадении их в шлам оказалась несостоятельной.

Во второй группе работ было принято, что переход платиновых металлов в шлам—это результат вторичных процессов, связанных с разрушением кристаллической решетки основного металла, переходом платинового металла в раствор и последующей цементацией его на аноде или осаждением сульфид-, селенид- или теллурид-ионами непосредственно из объема раствора. Трудно себе представить термодинамику этого процесса, так как потенциалы ионизации всех платиновых металлов гораздо выше анодного. Кроме того, осаждение платинового металла из сульфатных, хлоридных или смешанных растворов протекает настолько замедленно, что при очень низкой концентрации (сотые доли миллиграмма на 1 л) оно практически невозможно. Существование вторичных процессов в шламообразовании было подвергнуто серьезному сомнению, и сейчас мнение об их возможности почти никто в науке не разделяет.

Точка зрения, объединяющая исследования третьей группы, заключается в том, что при замещении атомов основного металла атомами платиновых металлов в узлах кристаллической решетки образуются зоны, обладающие более положительным потенциалом по сравнению с потенциалом ионизации чистых никеля или меди. При растворении кристаллической решетки основного металла мелкодисперсные конгломераты, обогащенные платиновыми металлами, выпадают в шлам. Эти конгломераты не имеют кристаллической решетки—они абсолютно рентгеноаморфны. Нагревание их до температуры выше 200 °С приводит к появлению четко выраженной кристаллической структуры платиновых металлов с примесью основного металла. Характерно, что при прокаливании шламов в инертной атмосфере на термограммах наблюдаются тепловые эффекты в интервалах 200—270 и 400—480 °С, объясняемые образованием кристаллической решетки.

Рентгеноэлектронные спектры показывают отсутствие на металлической поверхности платиновых и палладиевых шламов оксидов этих металлов. На поверхности рутения констатировано наличие оксидной пленки, что вероятно связано с поверхностным окислением мелкодисперсного материала кислородом воздуха. На металлической поверхности родия и иридия содержится небольшое количество оксидов этих металлов.

Таблица 33. Фазовый состав искусственных шламов от электролитического растворения никелевых анодов

Минералы	Содержание, % (объемн.)	Концентрация элементов,				
		Ni	Cu	Co	Fe	Pd
Твердый раствор Ni—Cu—Fe—Co	26—31	87,85	6,69	1,46	5,94	0
Медь металлическая	12—22	0,13	99,23	—	0,26	0
Хизлевудит Ni ₃ (Cu, Fe, Co) S ₂	10—13	70,32	1,57	0,30	0,52	0
Дигенит Cu _{1,7} (Ni, Fe, Co) S	15—18	1,78	75,91	0,09	0,53	0
Сложный сульфид Ni ₃ S ₂ —Cu _{1,7} S	19—22	28,29	45,11	0,20	0,52	0
Феррит никеля NiO·Fe ₂ O ₃	3—5	29,87	0,38	3,17	39,93	0
Бунзенит Ni _{1-x} (Fe, Co, Cu) O	2—4	66,65	1,29	1,28	6,69	0
Феррит железа	Единичные зерна	8,11	0,15	1,17	59,62	0
Мелкие зерна	1—4	19,9	36,6	0,14	1,25	8,5

Микрорентгеновский анализ исходных шламов показал, что платиновые металлы распределены в шламе равномерно. В шламах же после прокалки обнаруживается обычно несколько фаз. Например, в никель-осмиевом шламе имеются фазы, обогащенные осмием до 94 % при содержании 3 % Ni, и фазы, обогащенные никелем до 85 % при содержании 10 % Os. Имеются отдельные фазы и в прокаленных медных шламах.

Таким образом, платиновые металлы переходят в шлам в виде чрезвычайно дисперсных рентгеноаморфных металлических частиц, переходящих при нагревании в кристаллическое состояние. Подобные образования известны в катализе, как зародыши или атомные агрегаты.

В промышленных шламах формы нахождения платиновых металлов в основном те же, что и в шламах полученных растворением бинарных платинусодержащих сплавов. Минералогический, рентгеновский, микрорентгеновский анализы показали (табл. 33), что присутствующие в реальных шламах сульфидная и оксидная фазы переходят из анода в шлам без каких-либо существенных изменений. Платиновые металлы находятся в шламе в виде мелкодисперсных рентгеноаморфных частиц, ассоциированных с сульфидной фазой. Механические способы обогащения, а также прогрев обогащенного шлама в восстановительной и нейтральной атмосферах в течение 2 ч не изменяют состава основных фаз и не позволяют диагностировать отдельные платинусодержащие фазы. Только длительный (3 сут) прогрев шлама в нейтральной атмосфере при 600 °C приводит к появлению в шламе интерметаллических соединений платиновых металлов. Микро-

рентгеновский анализ показал наличие двух видов частиц, отличающихся по содержанию платиновых металлов (табл. 34). Сульфиды и оксиды платиновых металлов в прокаленном шламе не обнаружены.

В соответствии с теоретическими закономерностями в реальных процессах электрографинирования платинусодержащих

% (по массе)			
Pt	Au	Ag	S
0	0	0	0
0	0	0	0
0	0	0	26,06
0	0	0	22,46
0	0	0	26,77
0	0	0	0
0	0	0	0
3,08	0,1	0,1	6,9

Таблица 34. Фазовый состав никелевого шлама после прокатки

Наименование минеральной фазы	Минеральная фаза, % (объемн.)	Концентрация элементов,				
		Ni	Cu	Co	Fe	Pd
Твердый раствор Pd—Pt—Cu—Ni	0,5	5,38	8,77	0	0	66,86
Твердый раствор Pt—Pd—Cu—Ni	0,5	10,25	21,56	0	0	28,14
Серебро	0,5	0,25	1,73	0	0	0
Халькозин Cu_2S	75,0	1,35	78,16	0	0,41	0
Хизлевудит Ni_3S_2	6,0	69,22	3,26	0,20	0,28	0
Твердый раствор Ni—Cu—Fe—Co	8—9	85,1	7,62	1,55	6,01	0
Ферриты железоникелевые	9,0	43,86	0,31	2,52	23,63	0

* В сумме с кислородом.

никелевых анодов переход платиновых металлов в раствор будет определяться потенциалом анода и составом электролита. В настоящее время электрорафинирование никеля на всех отечественных и зарубежных заводах осуществляют в сульфатно-хлоридных электролитах при плотности тока до 350 A/m^2 . Анодный потенциал при этом находится в пределах $0,2—0,4 \text{ В}$. При этом в раствор переходит примерно $0,3 \%$ платины и палладия, до $1,0 \%$ иридия и родия; до $3—5 \%$ рутения и осмия. В процессе очистки никелевого электролита от примесей большая часть платины, палладия, родия и примерно 50% рутения и иридия осаждаются никелевым порошком вместе с медью и направляются в медное производство. Некоторая часть платиновых металлов попадает в железокобальтовый кек и теряется в кобальтовом производстве. Если по технологической схеме головной операцией является очистка электролита от железа, то в железистый кек удаляется основная масса платиновых металлов из электролита. В этом случае железистый кек следует отдельно перерабатывать для извлечения из него платиновых металлов.

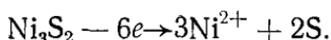
Отметим, что резервом повышения извлечения платиновых металлов в цехе электролиза никеля является операция фильтрации анолита, который уносит мелкодисперсные частицы шлама, содержащего платиновые металлы. Если анолит не фильтровать, то эти металлы попадут либо в железистый кек, либо в цементную медь. Фильтрация анолита

при 600 °С в течение 3 сут

% (по массе)				Сумма
Pt	Au	Ag	S	
15,12	2,62	0	0	98,77
34,99	5,27	0	0	100,21
0	0,27	98,18	0	100,58
0	0	0	20,09	100,01
0	0	0	27,60	100,56
0	0	0	0	100,28
0	0	0	0	100*

позволяет направить платиновые металлы непосредственно в шламовое производство.

Резко уменьшается переход платиновых металлов в раствор при электрорафинировании анодов из сульфида никеля. Несмотря на высокий потенциал анода (до +1,2 В) переход платины, палладия и родия составляет менее 0,1 %, иридия, рутения и осмия — менее 1,0 %. Это, вероятно, объясняется осаждением перешедших в раствор платиновых металлов в прианодном слое элементарной серой, образующейся в анодной корке по реакции



Электрорафинирование меди проходит в сульфатных растворах, содержащих до 45 г/л Cu, до 180 г/л H₂SO₄ и до 20 г/л примесей железа, никеля, сурьмы, висмута при плотности тока до 350 А/м². Потенциал анода при этом достигает +0,5 В. При таких условиях переход в раствор платины и палладия не превышает 0,3 %, родия 1,5 %. Рутений, осмий и иридий, образующие ограниченные твердые растворы с медью, переходят в раствор в значительных количествах, % (от содержания в анодах): до 70 Ru, до 20 Os, до 15 Ir. С целью удаления примесей часть медного электролита выводят на регенерацию с получением катодной меди, медной губки, сульфата никеля и маточного раствора, содержащего до 600 г/л H₂SO₄. Перешедшие в раствор платиновые металлы концентрируются в маточном растворе, из которого возможно их извлечение цементацией никелевым порошком при 100—105 °С. Извлечение всех платиновых металлов из раствора достигает более 90 % при расходе порошка 10 г/л.

При электролитическом рафинировании меди и никеля платиновые металлы концентрируются в анодных шламах, где их содержание в зависимости от состава исходных руд колеблется в широких пределах, от десятых долей до нескольких процентов.

В соответствии с основными теоретическими положениями, приведенными в предыдущей главе, в шламы при растворении анодов практически без изменения переходят оксиды и сульфиды цветных металлов. Поэтому основными фазовыми составляющими никелевого шлама являются сульфиды меди и никеля (α - Cu_2S , β - Cu_2S , Ni_3S_2 , NiS), оксиды (NiO , CuO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4), ферриты (NiFe_2O_4 , CuFeO_2).

В медном шламе никель находится в виде бунзенита NiO , медь — в виде оксида Cu_2O , теллур — в виде теллурида серебра типа гессита Ag_2Te ; констатировано наличие селенида серебра типа науманита Ag_2Se . Платиновые металлы в шламах представлены рентгеноаморфными металлическими формами.

Непосредственная переработка бедных по содержанию благородных металлов продуктов, в состав которых входят значительные количества цветных металлов, железа и серы, на аффинажных предприятиях не производится. Поэтому анодные шламы предварительно обогащают различными пиро- и гидрометаллургическими методами с получением концентратов платиновых металлов. Технологические схемы обогащения шламов, применяемые на различных заводах, различаются между собой.

Существующие схемы построены на селективном растворении цветных металлов, содержащихся в шламах. Благородные металлы при этом остаются в нерастворенном осадке, который направляют на аффинажное производство. Раствор, содержащий сульфаты цветных металлов, идет в основное производство. Во многих случаях для улучшения растворения цветных металлов шламы проходят предварительную пирометаллургическую подготовку (обжиг, спекание, восстановительную плавку и т. д.).

Переработка шламов методом сульфатизации. Метод сульфатизации основан на том, что сульфиды, оксиды и другие соединения цветных металлов при взаимодействии с концентрированной серной кислотой при температуре выше

150 °С образуют сульфаты, которые при последующем выщелачивании переходят в раствор:



Благородные металлы должны концентрироваться в нерастворимом остатке. Технологическая схема сульфатизации шлама приведена на рис. 147. Согласно схеме, шлам репульпируется в серной кислоте при 60—90 °С в течение 4—6 ч. При этом в раствор переходит до 30 % никеля и меди. Благородные металлы полностью остаются в твердом остатке, который подвергают сульфатизации в течение 10—12 ч при 250—300 °С. Сульфаты цветных металлов и железа выщелачивается водой, а твердый остаток для удаления кремнекислоты обрабатывают в течение 4 ч 4 М раствором щелочи при 80—90 °С. Твердый остаток, содержащий до 30 % палладия и платины, направляют на аффинаж. Щелочной раствор после нейтрализации сбрасывают.

Эта схема имеет существенный недостаток — при температуре сульфатизации выше 200 °С иридий, родий и рутений более, чем на 95 % переходят в раствор, который направляют в цех электролиза никеля. Благородные металлы в процессе очистки электролита от железа теряются с отвальным железистым осадком. Родий и частично рутений можно извлечь из растворов сульфатизации цементацией никелевым порошком; иридий не цементируется и практически полностью теряется.



Рис. 147. Сульфатизационное обогащение шламов

Поэтому предложен способ двойной сульфатизации (рис. 148). Медный и никелевый шламы в принятых пропорциях поступают на первую стадию сульфатизации, проводимую при 180—190 °С. Никель, медь, железо более, чем на 99 % переходят в раствор. Платиновые металлы практически полностью остаются в нерастворимом остатке. Концентрация платины, родия, иридия в растворе не превышает 0,01 мг/л, рутений переходит в раствор менее, чем на 2,0 %. Нерастворимый остаток более, чем в 8 раз обогащается платиновыми металлами, тем не менее, содержание благородных металлов в нем еще недостаточно для проведения аффинажных операций. Поэтому его подвергают второй сульфатизации при 270—300 °С, Т:Ж=1:5, при механическом перемешивании в течение 10—12 ч. Просульфатизованный материал выщелачивают водой при 80—90 °С. При этом достигается дополнительное обогащение нерастворимого остатка платиновыми металлами примерно в 2—3 раза.

Однако в растворы сульфатизации переходит основная масса родия, иридия, рутения и серебра. Поэтому растворы направляют на осаждение серебра хлористым натрием при 80—90 °С. Выпавший хлорид серебра отфильтровывают, и полученный концентрат, содержащий 70—75 % Ag, подвергают аффинажным операциям. Раствор далее упаривают и осаждают серой или тиомочевинной палладий, родий, рутений, иридий при повышенной температуре в автоклаве. Для этой операции можно использовать также сульфид натрия, тиоамидное волокно и другие реактивы. Осадок после прокалки содержит до 20 % суммы благородных металлов и передается в аффинажное производство. Содержание благородных металлов в растворе после осаждения не превышает 5 мг/л. Эти растворы можно передавать в никелевое производство.

Остаток после второй сульфатизации и выщелачивания подвергают обескремниванию разваркой в 5 М растворе щелочи при 100 °С. Потери благородных металлов со щелочным раствором не превышают 0,2 %. Этот раствор после нейтрализации сбрасывают. Полученный концентрат содержит 40—45 % платиноидов и идет на аффинаж.

Содержащийся в шламах селен извлекают из газов сульфатизации и прокалки. Теллур в случае необходимости можно извлечь из серноокислых растворов второй стадии сульфатизации.

Схема двойной сульфатизации обеспечивает достаточно высокое извлечение всех платиновых металлов в продукты,

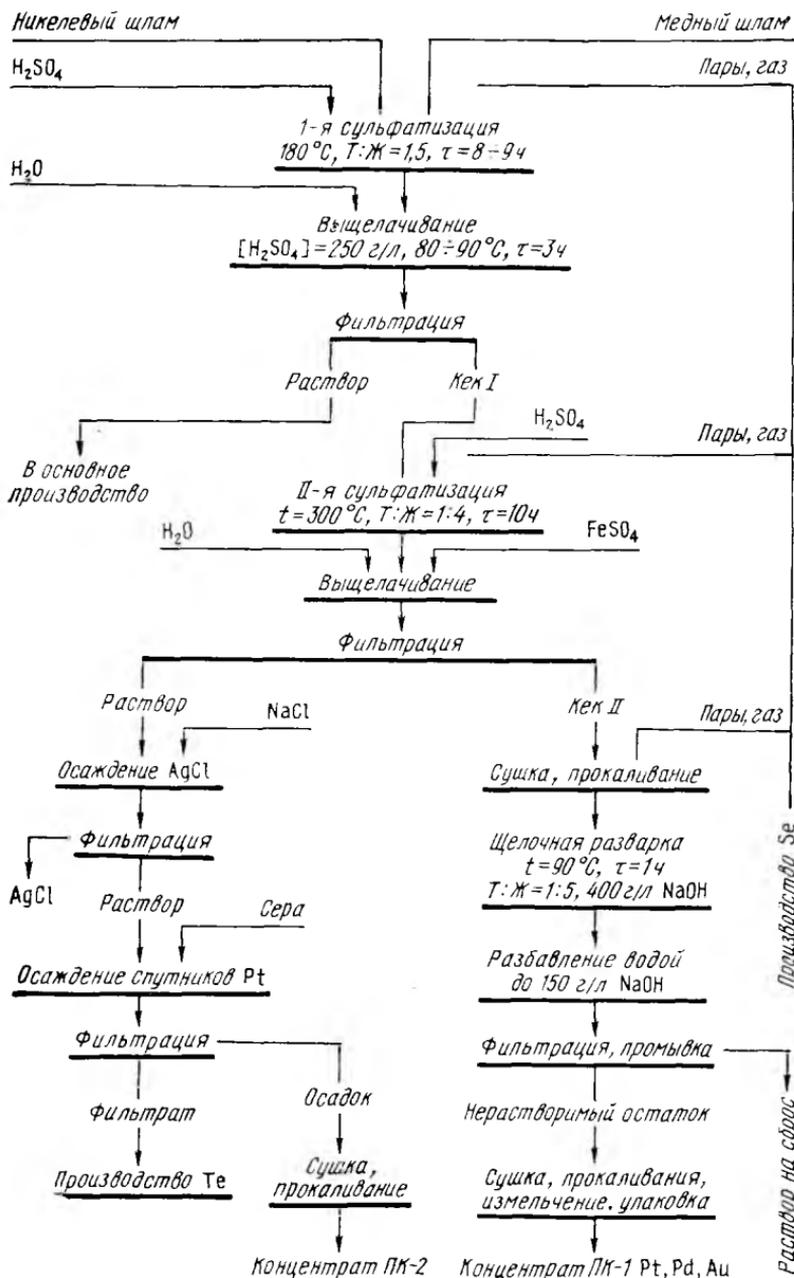


Рис. 148. Принципиальная технологическая схема переработки медных и никелевых шламов методом двойной сульфатизации

пригодные для аффинажных операций. Недостатками ее являются невысокая производительность сульфатизационного оборудования и сложность извлечения иридия, рутения, родия из растворов второй стадии сульфатизации.

Переработка шламов сульфатирующим обжигом и электролитическим растворением вторичных анодов. На некоторых предприятиях обогащение шламов осуществляется с использованием пирометаллургических операций. Одна из схем этого процесса приведена на рис. 149. Шлам никелевого электролиза смешивают со шламом медного электролиза, из которого предварительно удален селен, и эту смесь подвергают окислительно-сульфатирующему обжигу в печи с механическим перемешиванием. Конструкция и принцип работы печи описаны в гл. XVII. Обжиг протекает в течение 10—14 ч при 550—600 °С. При этом сульфиды меди, никеля и железа переходят в сульфаты. Платина и палладий, а также большая часть иридия, родия и рутения, находятся в огарке в виде свободных металлов. Некоторая часть (3—15 %) иридия, родия и рутения, вероятно, переходит в оксиды. Более 50 % Os, в соответствии с ранее приведенными термодинамическими расчетами, окисляется и переходит в газовую фазу в виде OsO₄.

Огарок после обжига выщелачивают 0,5—1,0 М H₂SO₄ при 80—90 °С и механическом перемешивании. Сульфаты никеля, меди, железа переходят в раствор. Остаток обогащается по платиновым металлам в 2,5—3,5 раза.

Платина и палладий в растворах после выщелачивания практически отсутствуют. Иридий, родий, рутений и осмий, которые в процессе обжига могут образовать оксиды, частично переходят в раствор. Состав растворов после выщелачивания, г/л: 45—50 Cu, 70—90 Ni, 15—25 H₂SO₄ и небольшие количества родия, рутения, иридия. Их направляют в ванны для обезмеживания. При этом в катодную медь переходит родий и часть рутения. Медь отправляют на анодную плавку, а раствор — на выщелачивание огарка. При накоплении никеля в растворе он передается в цех электролиза.

Выщелоченный огарок после сушки направляют на восстановительную плавку и отливку анодов. Плавку ведут в электропечи при 1700 °С. Потери благородных металлов в этом процессе незначительны, так как они коллектируются металлической фазой. Полученные шлаки перерабатывают в обеднительных электропечах, а обедненные шлаки передают в медное или никелевое производство. Аноды, обогащенные платиновыми металлами, подвергают электролити-

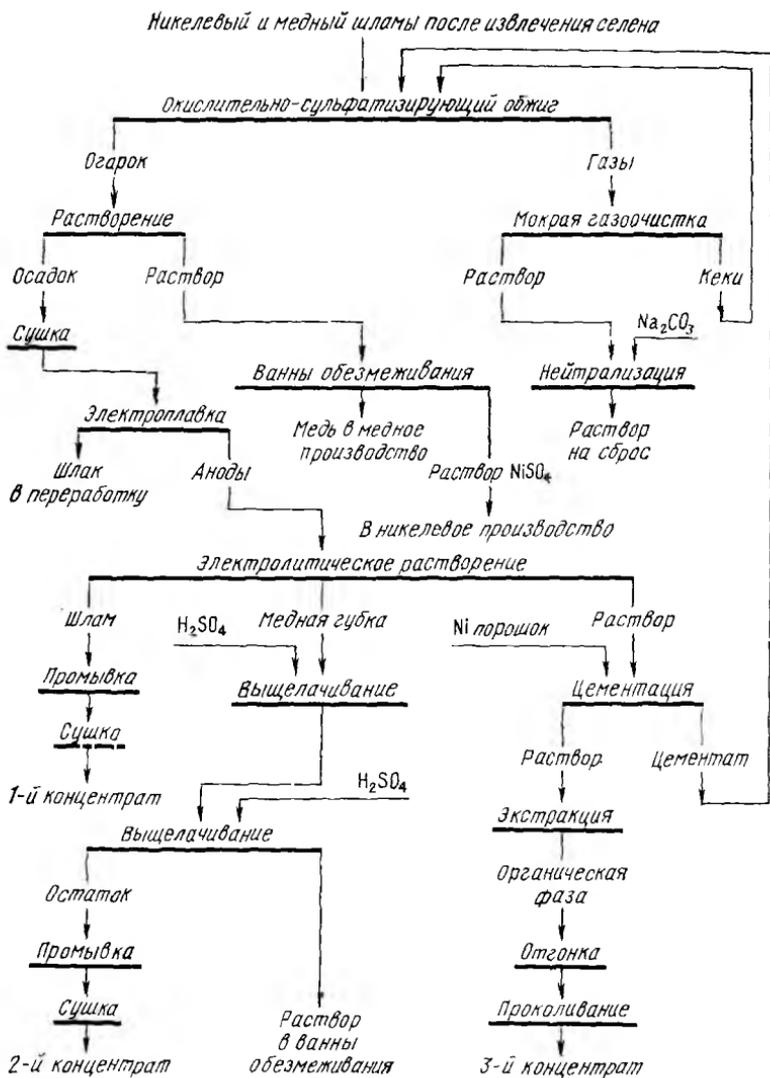


Рис. 149. Технологическая схема обогащения шламов

ческому растворению в сернокислом электролите. Продуктами электролиза являются: анодный шлак, катодная медная губка и никелевый раствор.

Для отделения вторичных шламов от медной губки аноды помещают в диафрагмы из фильтровальной ткани. Анод-

ный шлам представляет собой богатый платиновый концентрат. Катодную медную губку растворяют в серной кислоте, в результате чего медь переходит в раствор, а остаток является другим концентратом платиновых металлов. Никелевый раствор выводят на операцию цементации платиновых металлов никелевым порошком при 90—100 °С и расходе никелевого порошка для осаждения родия и части рутения. Раствор направляют на извлечение иридия и рутения. Осадок после извлечения является также платиновым концентратом.

Таким образом, технологическая схема обогащения шламов с использованием окислительно-сульфатизирующего обжига и электролитического растворения вторичных анодов позволяет получить селективные концентраты, что значительно облегчает процесс аффинажа.

Кроме того, схема обеспечивает достаточно полное извлечение не только платины, палладия, родия, но и рутения и иридия, при небольшом расходе реагентов. Недостатком ее является сравнительно низкое извлечение осмия.

Глава XXV

АФФИНАЖ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Концентраты платиновых металлов, полученные непосредственно из коренных руд или после переработки анодных шламов, и шлиховую платину из россыпных руд передают на аффинажные заводы для получения чистых платиноидов.

Технологические схемы аффинажа платиновых металлов насчитывают десятки взаимосвязанных операций с многочисленными оборотами растворов и полупродуктов, с постепенным выделением тех соединений, из которых непосредственно можно получить очищенные платиновые металлы.

§ 1. Сырье для получения платиновых металлов

Сырьем для получения платиновых металлов служат: шлиховая платина, извлекаемая при разработке и обогащении россыпей, концентраты, выделяемые в результате обогащения и гидрометаллургической обработки анодных шламов электролиза никеля и меди, лом вторичных платиновых металлов и другие отходы.

Шлиховая платина — это смесь зерен самородной платины, представляющая собой сплав платиновых металлов с железом, медью, никелем и другими элементами. Для шлиховой платины характерен следующий состав, %: до 85—90 Pt; 1—3 Ir; <1 Rh и Ru; до 15 Fe.

Обогащенные анодные шламы содержат, %:

Pt	15—20	Au	1,5—2,0	Fe	1,5—4,0
Pd	35—45	Ag	8—10	S	2,0—5,0
Rh	0,4—0,6	Ni	0,6—2,5	Se	1,0—1,67
Ir	0,04—0,08	Cu	0,7—2,5	Te	1,5—2,5
Ru	0,08—0,15				

При общем достаточно высоком содержании платиновых металлов (>50 %) они характеризуются повышенным количеством палладия и значительным количеством меди, никеля, железа, серы, селена и теллура.

§ 2. Переработка шлиховой платины

Шлиховую платину вследствие высокого содержания в ней платины и относительно малого количества загрязняющих элементов — серы и цветных металлов — перерабатывают по относительно простой схеме. Главнейшими операциями являются растворение, доводка растворов и избирательное осаждение отдельных платиновых металлов.

Первый этап переработки шлиховой платины — ее растворение в царской водке, которую готовят смешением соляной кислоты (плотность 1,12) и азотной (плотность 1,58) в объемном отношении 3 : 1. Вследствие высокой плотности шлиховой платины и быстрого оседания ее на дно реактора растворение осуществляют в чане с набором тарелок или при интенсивном перемешивании с помощью механических мешалок.

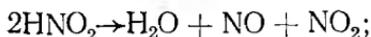
Вначале шлихи растворяют без подогрева, так как в первое время реакция растворения протекает весьма энергично, а затем (через 4—5 ч) подогревают до 110—120 °С, что ускоряет процесс растворения, который заканчивается примерно через сутки. Растворение платины в царской водке идет по реакции (239).

Растворение других платиновых металлов и примесей, содержащихся в шлиховой платине, протекает с образованием $H_2[PdCl_6]$, $H_3[RhCl_6]$, $H_2[IrCl_6]$, $H_2[Ru(H_2O)Cl_5]$, $H[AuCl_4]$, $FeCl_3$, $CuCl_2$. В раствор переходит свыше 99 % платины и палладия, около половины иридия и значительная часть родия, а также основная масса цветных метал-

лов. Осмий в этих условиях не образует химических соединений с хлором и переходит в оксид OsO_4 . Количество нерастворимого остатка обычно находится в пределах 4—6 % поступающей на растворение массы шлиховой платины. В этом остатке содержится до 30 % Ir, 12 % Os, 10 % Pt, 3 % Rh, небольшие количества палладия и рутения.

Для последующего избирательного осаждения платины в виде нерастворимого хлороплатината аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ необходимо предварительно перевести иридий (IV) и палладий (IV) соответственно в иридий (III) и палладий (II), иначе при осаждении платины хлористым аммонием иридий (IV) и палладий (IV) также выпадут в осадок в виде труднорастворимых соединений $(\text{NH}_4)_2[\text{PdCl}_6]$ и $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$, загрязняющих платиновый осадок.

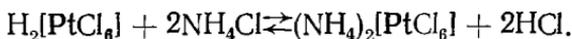
Избирательное восстановление иридия и палладия можно осуществить различными методами. Обычно иридий восстанавливают сахаром, который одновременно восстанавливает и золото. Однако предварительно необходимо разрушить азотную кислоту. Поэтому операцию начинают с разрушения азотной кислоты спиртом при 100—105 °С. Спирт полностью разрушает азотную кислоту и частично восстанавливает иридий до трехвалентного, а золото до металлического:



Избыток спирта недопустим, так как возможно восстановление четырехвалентной платины до двухвалентной.

После этого раствор обрабатывают 20 %-ным сахарным сиропом при температуре не выше 100 °С до полного осаждения золота и восстановления иридия (IV) до иридия (III). Пульпу охлаждают, отфильтровывают золото, сушат его при 200—300 °С и направляют на аффинаж.

Раствор обрабатывают последовательно 5-, 12,5- и 25 %-ным раствором хлористого аммония. При этом платина выпадает в осадок в виде хлороплатината:



Иридий переходит в растворимый хлороиридид, который в водном растворе образует аквасоль $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$. Полученный хлороплатинат отфильтровывают и промывают на фильтре 5 %-ным раствором хлористого аммония.

Маточные растворы и промывные воды направляют на извлечение иридия.

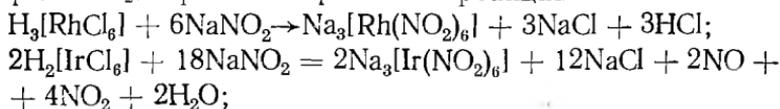
Осадок хлороплатината прокаливают в муфельных электропечах в течение 10—12 ч с постепенным повышением температуры до 1000 °С. При этом образуется губчатая платина, содержащая примеси других металлов. Поэтому ее измельчают, повторно растворяют в царской водке и пересаждают в виде хлороплатината аммония.

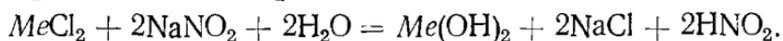
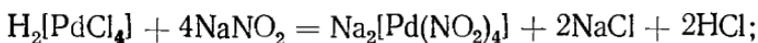
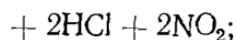
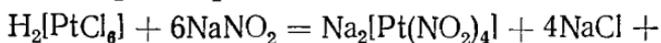
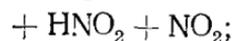
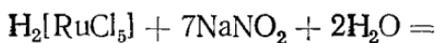
Очищенная платиновая губка имеет светло-серый цвет с металлическим блеском: при ударе она должна мяться, не рассыпаясь в порошок. Платина поставляется потребителю в слитках.

В маточных растворах иридий находится в виде аква-соли $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$. Для выделения из раствора его окисляют до Ir(IV) азотной кислотой. При упаривании хлороиридат аммония, загрязненный солями других платиновых металлов, выпадает в осадок. Осадок промывают 8 %-ным раствором хлористого аммония, подсушивают и направляют на извлечение иридия.

Маточный раствор обрабатывают в две стадии цинковой пылью и железным порошком для осаждения платиновых металлов. Раствор после цементации обезвреживают и сбрасывают. Степень осаждения платиновых металлов повысится, если растворы обработать сульфидом натрия при 130—150 °С. При этом достигается полное осаждение иридия, рутения и родия.

Осажденные из маточных растворов платиновые металлы, нерастворимые остатки после переработки шихтовой платины, а также остатки от растворения платиновых концентратов и платино-иридийных ломов направляют на извлечение родия, иридия, рутения и осмия. Для этого остатки спекают с перекисью бария при 700—800 °С. Спек измельчают и обрабатывают соляной кислотой. В раствор после фильтрации добавляют серную кислоту. Выпавший осадок серноокислого бария отфильтровывают. Фильтрат упаривают с азотной кислотой и подвергают нитрованию с целью перевода хлоридов металлов в нитритные комплексные соединения при одновременном переводе благородных металлов в гидроксиды, селениды, теллуриды и другие нерастворимые соединения, выпадающие в осадок, для чего в аппарат с механическим перемешиванием вводят раствор NaNO_2 . При этом протекают реакции:

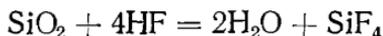




После нитрования и подогрева растворы охлаждают, после отстаивания от гидратов их декантируют и направляют на осаждение аммонийнатриевого гексанитрита родия и иридия. Осадок гидратов после декантации отфильтровывают, промывают водой и направляют на выщелачивание.

Аммонийнатриевый гексанитрит родия осаждают раствором NH_4Cl . При этом в осадок выпадает соль $x\{(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]\} \cdot y\{(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]\}$. Остальные благородные металлы образуют растворимые аммониевые нитрокомплексы.

Раствор после фильтрации объединяют с маточными растворами. Осадок отфильтровывают и растворяют в соляной кислоте, раствор повторно подвергают нитрованию. Эту операцию проводят 3—4 раза с использованием химически чистых реактивов. При получении соли, практически не содержащей примесей цветных металлов, а также платины, палладия, рутения, ее растворяют в соляной кислоте, и раствор подвергают электролизу при плотности тока 45—50 А/дм² с извлечением родиевого порошка. Этот продукт проваривают в смеси серной и плавиковой кислот для удаления кремнекислоты по реакции



и затем в разбавленной азотной кислоте для удаления свинца:



Очищенный родий восстанавливают в токе водорода, измельчают, просеивают, анализируют спектральным методом и отправляют потребителю.

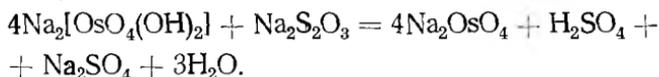
Хлоридамы аммония, полученные из маточных растворов и растворов после осаждения родия, проваривают в 8 %-ном растворе хлористого аммония. После промывки

и сушки хлориридат аммония загружают в электропечи и прокаливают в течение 18—20 ч. Полученный губчатый иридий измельчают, рассеивают, проваривают вначале в смеси серной и плавиковой кислот, затем в азотной кислоте, сушат, уларивают и отправляют потребителю.

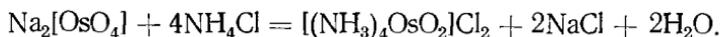
Нерастворимый осадок шлиховой платины, а также осмистый иридий сплавляют с металлическим цинком в электропечи при 700—800 °С. По мере охлаждения расплав дробят и обрабатывают для удаления цинка соляной кислотой. Остаток спекают при 1000 °С с перекисью бария. При этом образуются растворимые в кислоте оксиды платиновых металлов; при обработке спека соляной кислотой все платиновые металлы, кроме осмия, переходят в раствор. Осмий при этом образует газообразный оксид OsO₄, который улетучивается вместе с парами воды и может быть уловлен щелочными растворами. Для этого спек небольшими порциями вводят в подогретую соляную кислоту. Растворение происходит при 100—130 °С с непрерывным перемешиванием. Газы пропускают через поглотители, заполненные раствором NaOH, который поглощает OsO₄ по реакции



В полученный раствор добавляют гипосульфит натрия для перевода дигидроосомиата натрия в осмиат натрия:

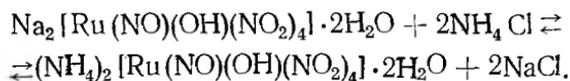


Раствор осмиата натрия обрабатывают хлористым аммонием. При этом образуется светло-желтый кристаллический осадок тетраминосмилхлорида [(NH₃)₄OsO₂]Cl₂ (соль Фреми):

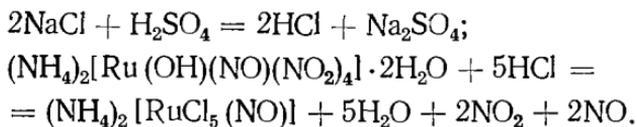


Осадок прокаливают при температуре до 1000 °С; полученный технический осмий окисляют кислородом в трубчатой печи и улавливают OsO₄. Операцию осаждения повторяют. Чистый осмий проваривают в кислотах, восстанавливают в токе водорода и отправляют потребителю.

Раствор после отгонки осмия подвергают нитрованию нитритом натрия и осаждают родий и иридий в виде аммонийнатриевых гексанитритов. Рутений образует растворимую соль:



Поэтому раствор отфильтровывают и добавляют к нему серную кислоту. В осадок выпадает аммониевый нитрозопентахлорид рутения, загрязненный другими платиновыми металлами:



Для очистки от платиновых металлов полученную соль растворяют, переосаждают нитрозогидроксотетранитрит рутения и получают из него нитрозопентахлорид. Эту операцию повторяют несколько раз до получения кондиционной соли рутения. Рутений выделяют прокалкой нитрозопентахлорида рутения при температуре до 900 °С. Губчатый рутений промывают водой, проваривают в кислотах, прокалывают в токе водорода, измельчают и отправляют потребителю.

Растворы после осаждения платиновых металлов подвергают электрохимической очистке в ваннах с нерастворимыми анодами, затем благородные металлы цементируют последовательно цинковой пылью и металлическим железом, и растворы после полного обезвреживания сбрасывают.

Твердые продукты плавят со свинцом или медью с последующим извлечением платиновых металлов из коллектирующей фазы. Газы и пары очищают в скрубберах и электрофильтрах.

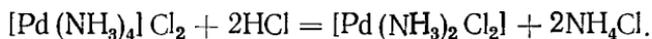
§ 3. Переработка концентратов платиновых металлов, получаемых из анодных шламов медно-никелевого производства

Концентраты анодных шламов медно-никелевого производства отличаются от шлиховой платины резким (в 2—3 раза) преобладанием палладия над платиной, относительно малыми количествами других платиноидов и присутствием меди, никеля, серы, селена и теллура. И хотя аффинаж этих концентратов осуществляется по той же схеме, что и шлиховой платины, в технологии переработки этих материалов есть некоторые специфические особенности. Концентраты также растворяют в царской водке, полученные растворы подвергают доводке (восстановлению), после чего из них осаждают хлороплатинат аммония. Так как концентраты содержат значительное количество палладия, то

после осаждения платины растворы поступают на выделение палладия. С этой целью их обрабатывают избытком аммиака. Вначале выпадает осадок соли Вокелена $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4]$, которая растворяясь в избытке аммиака, образует тетраминхлорид палладия:



После добавления в раствор соляной кислоты выпадает малорастворимый осадок хлоропалладозамина:



Для перечистки хлоропалладозамин растворяют в аммиаке и повторно осаждают соляной кислотой. После прокаливания перечищенного хлоропалладозамина получают губчатый палладий.

Остальные спутники платины, так же как и при аффинаже шлиховой платины, извлекают из нерастворимых остатков, различных промежуточных продуктов и маточных растворов, получающихся в процессе аффинажа.

При растворении концентратов в царской водке содержащееся в них серебро осаждается в виде хлористого и концентрируется в нерастворимом остатке. Для извлечения серебра нерастворимые остатки выщелачивают раствором аммиака. При этой обработке серебро переходит в раствор, который отделяют фильтрацией. При добавлении соляной кислоты к аммиачным серебросодержащим растворам серебро вновь осаждается в виде хлористого. Для получения металлического серебра хлорид плавят с содой с выделением металлического серебра или обрабатывают цинком в растворе серной кислоты с выделением цементного серебра, которое подвергают очистке электролизом.

При содержании в нерастворимых остатках свинца последний может быть переведен в раствор обработкой остатков уксуснокислым аммонием. Из растворов отгоняют уксусную кислоту, а затем с помощью серной кислоты осаждают свинец в виде малорастворимого сульфата.

§ 4. Направления совершенствования аффинажного производства¹

Существующая схема аффинажного производства позволяет получать платиновые металлы высокой чистоты с минимальными потерями их со сбросными продуктами. Одна-

¹ Текст этого параграфа написан по зарубежным данным.

ко при этом она обладает целым рядом технологических недостатков, которые увеличивают стоимость аффинажа и делают расходы на аффинаж непропорционально высокими по сравнению со стоимостью рафинирования любого металла. Так, эксплуатационные расходы среднего аффинажного завода в Южной Африке составляют примерно 225 долл. за 1 кг аффинированного металла, в то время как стоимость рафинирования меди, например, составляет 20 центов². Конечно, здесь следует учитывать малый масштаб производства чистых платиновых металлов и разницу в стоимости реактивов, но основная причина кроется в высокой стоимости рабочей силы и аффинажного оборудования. Если подробно рассмотреть недостатки аффинажного производства, то основными из них будут следующие:

1) многостадийное растворение концентратов платиновых металлов, осуществляемое к тому же в периодическом режиме, в дорогостоящем оборудовании и с использованием дорогих реагентов;

2) многократные операции осаждения чистых солей, прокаливания их и повторное растворение металлов, не удовлетворяющих потребителя по чистоте;

3) периодичность, длительность и трудоемкость аффинажных операций;

4) циркуляция значительных объемов оборотных растворов, что приводит к дополнительным расходам реагентов и большому объему незавершенного производства;

5) значительная потребность в рабочей силе, так как периодические процессы используют ручной труд, а возможности автоматизации и механизации при этом незначительны;

6) использование фарфоровых, стеклянных, кварцевых реакторов, что резко увеличивает стоимость оборудования.

Устранение этих недостатков, переход на современные схемы вскрытия и разделения металлов позволили бы сократить эксплуатационные расходы на аффинаж примерно на 50 %.

Операции перевода платиновых металлов в раствор обработкой в царской водке, спеканием с перекисью натрия или бария, сплавлением со свинцом и цинком с последующим выщелачиванием являются наиболее трудоемкими. Поэтому было предложено осуществить вскрытие концентратов платиновых металлов хлорированием в растворе соляной кислоты. Этот процесс не требует дорогих реагентов

² Цены приведены по данным на конец 70-х г.г.

и оборудования. Осуществляется он в периодическом или непрерывном режиме в титановых реакторах. Процесс чрезвычайно интенсивный: переход в раствор платины и палладия на 99 % и металлов — спутников на 96 % достигается менее, чем за 2 ч.

Другим перспективным направлением вскрытия концентратов платиновых металлов является хлорирование в расплаве хлорида натрия или калия. При 400—600 °С платиновые и цветные металлы переходят в хлориды, которые при выщелачивании могут быть переведены в раствор. Преимуществом этого процесса является возгонка вредных для аффинажных операций летучих примесей селена, теллура, свинца, цинка и отделение их от платиновых металлов уже на головной операции.

Для последующего разделения хлоридных комплексов платиновых металлов можно использовать ионный обмен и экстракцию. Однако большинство ионообменных смол не отличается селективностью по отношению к анионным комплексам платиновых металлов. Более того, десорбция этих металлов со смолы затруднена. Поэтому трудно ожидать в ближайшее время внедрения ионообменной технологии для разделения платиновых металлов. Работы в области разделения платиновых металлов показывают, что жидкостная экстракция более эффективна. Однако для того, чтобы экстракция могла конкурировать с традиционным аффинажем, необходимо выполнение следующих требований:

- 1) устойчивость к окислению органических растворителей (они не должны вступать в побочные реакции, приводящие к их разложению);

- 2) достаточно высокий коэффициент распределения экстрагируемого металла ($D > 10^2$);

- 3) реэкстракция металла из органической фазы должна происходить достаточно полно ($D < 10^{-1}$);

- 4) экстрагент должен быть селективным по отношению к экстрагируемому металлу и обладать достаточной емкостью (20 г металла на 1 л);

- 5) все реагенты должны быть доступными, недорогими и не давать побочных реакций;

- 6) из реэкстракта металлы должны легко извлекаться либо в виде металла, либо в виде нерастворимых солей и комплексов.

Всем этим требованиям удовлетворяет схема аффинажного производства, разработанная в ЮАР. В табл. 36 приведены данные о механизме разделения в каждой стадии.

Т а б л и ц а 36. Химические основы экстракции платиновых металлов

Стадия	Механизм экстракции	Механизм реэкстракции
Золото	Ионный обмен	Обмен лиганда
Палладий	Обмен лиганда	—
Платина	Обмен лиганда	Обмен лиганда
Осмий	Ионный обмен	Ионный обмен
Рутений	(Дистилляция)	—
	Обмен лиганда	Ионный обмен
Иридий	Ионный обмен	—
Родий	Ионный обмен	Ионный обмен
	Ионный обмен	Ионный обмен

Наличие противотока на каждой стадии разделения позволяет получить металлы теоретически любой степени чистоты. Схема может быть в дальнейшем усовершенствована в направлении выделения платиновых металлов непосредственно из органической фазы, минуя стадию реэкстракции. Внедрение подобных схем позволяет не только снизить более чем в 2 раза эксплуатационные затраты, но и значительно уменьшить затраты на капитальное строительство новых аффинажных заводов.

Дальнейшее совершенствование аффинажных производств должно, вероятно, пойти по пути совершенствования аппаратуры для вскрытия сырья и экстракции, экономии реагентов, снижения потерь платиновых металлов и обезвреживания сточных вод, а также повышения чистоты аффинированных металлов.

§ 5. Оборудование аффинажных цехов

В состав оборудования аффинажных цехов входят мешалки, баки для растворения и осаждения металлов, фильтровальная аппаратура (в основном нутч-фильтры), экстракторы, оборудование для нейтрализации и обезвреживания сточных вод, электролизные ванны, типичные для всех гидрометаллургических процессов с малым объемом перерабатываемых материалов.

Однако выбор материала для аппаратуры в аффинаже платиновых металлов весьма сложен, поскольку для обработки как исходного сырья, так и различных промпродуктов, образующихся в аффинажном производстве, применяют агрессивные реагенты при высоких температурах. Подбор стойких в этих условиях материалов для изготовления аппаратуры осложняется еще и тем, что ряд аппаратов подвергается воздействию как кислой, так и щелочной среды.

Наиболее употребительным материалом для изготовления аффинажной аппаратуры до недавнего времени был фарфор, из которого изготовляли котлы-реакторы и нутч-фильтры. Позже стали применять

реакторы из плавленного кварца. И, наконец, в настоящее время начали использовать стальные чаны, футерованные стеклом, резиной, а в некоторых случаях кремнийорганическими пластиками. Баки, футерованные специальным термостойким стеклом, позволяют осуществлять нагрев кислых растворов до высоких температур. Перемешивание растворов и загруженного материала осуществляется мешалками с индивидуальным приводом.

Трубопроводы для растворов и газопроводы скрубберов футеруют керамикой, пластиком или стеклом.

На аффинажных заводах широко распространены титановые сплавы и фторопластовая аппаратура.

Многоэтажное размещение аппаратуры, применяемое раньше при компоновке цехов для обеспечения самотека растворов, в настоящее время не обязательно, так как появились кислотостойкие насосы, позволяющие легко перекачивать растворы и пульпу. Поэтому аппаратура в отдельных цехах расположена на одном уровне. Разработаны конструкции запорных кранов и задвижек из специальных коррозионно-стойких материалов: плотного непроницаемого графита, стали, покрытой стеклом, кранов с покрытием из фторопласта и т. п.

Возросший объем производства потребовал укрупнения аппаратуры, максимально возможной механизации процесса и рационального решения транспортных операций по передаче растворов и полупродуктов от одной операции к другой. Для операции растворения используют герметизированные котлы вместимостью 500 л и более с паровым или электрическим обогревом. Котлы оборудованы механическими мешалками. В крышке котла предусмотрены отверстия для загрузки жидких или твердых материалов. Из отдельных реакторов осуществляется местный вентиляционный отсос. Отсосы от аппаратов объединяют в общую систему, по которой пары и газы транспортируют на газоочистку.

Для плавки платиновых металлов могут быть использованы: 1) тигельные горновые печи, работающие на коксе, мазуте, газе; 2) пламенные газовые печи с прямым обогревом; 3) дуговые электрические печи; 4) тигельные электрические печи сопротивления; 5) индукционные электропечи; 6) печи специальных типов (зонной плавки, плазменные, электронно-лучевые).

На современных предприятиях используют индукционные печи или печи специальных конструкций. Дуговые электропечи служат для плавки бедных платиносодержащих продуктов (шлаков, футеровки печей и оборудования).

Индукционная печь без магнитопровода представляет собой многовитковый водоохлаждаемый индуктор с внутренней огнеупорной футеровкой в виде тигля, в который загружают губку платиновых металлов или шихту. При прохождении по индуктору переменного тока высокой частоты образуется электромагнитное поле, силовые линии которого пронизывают тигель, шихту и наводят в последней индукционные токи Фуко, обуславливающие вихревой (перемешивающий) и температурный эффекты.

По принципу действия индукционная печь подобна воздушному трансформатору без магнитопровода, у которого первичной обмоткой служит катушка в виде индуктора, а вторичной — тигель и шихта, если они электропроводны.

В практике плавки платиновых металлов применяют индукционные печи следующих типов (рис. 150): 1) открытые со стационарным индуктором и вынимающимся переносным тиглем; 2) поворотные с поворотным индуктором и набивным или вставным жестко зафутерован-

ным в нем плавильным тиглем; 3) опускающиеся с опускающимся индуктором и вынимающимся переносным тиглем.

В отдельных случаях для платиновых металлов возможно применение вакуумной индукционной плавки, которая имеет ряд преимуществ перед открытой плавкой: получаются слитки исключительно плотные,

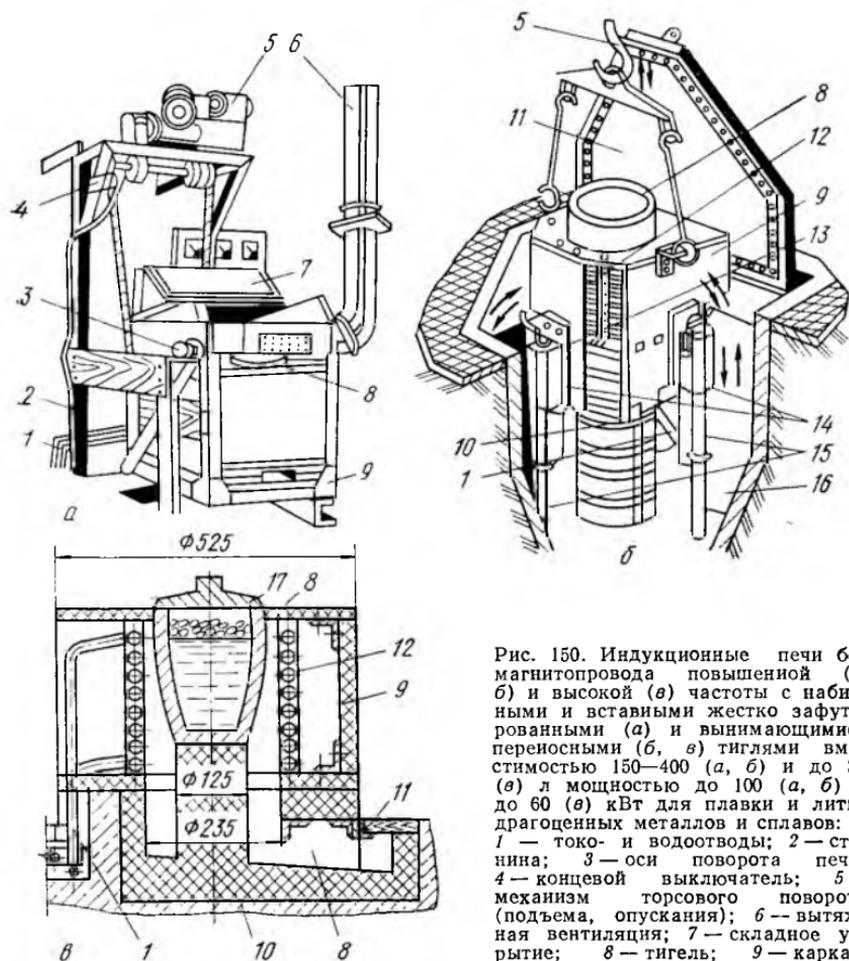


Рис. 150. Индукционные печи без магнитопровода повышенной (а, б) и высокой (в) частоты с набивными и вставными жестко зафурированными (а) и вынимающимися переносными (б, в) тиглями вместимостью 150—400 (а, б) и до 30 (в) л мощностью до 100 (а, б) и до 60 (в) кВт для плавки и литья драгоценных металлов и сплавов: 1 — токо- и водоотводы; 2 — станнина; 3 — оси поворота печи; 4 — концевой выключатель; 5 — механизм торсового поворота (подъема, опускания); 6 — вытяжная вентиляция; 7 — складное укрытие; 8 — тигель; 9 — каркас; 10 — опорный стоек под тигель; 11 — крышка прямка; 12 — индуктор; 13 — откидные запорные хомуты для удержания печи в рабочем состоянии; 14 — ходовые втулки; 15 — направляющие колонны; 16 — прямок; 17 — крышка тигля

содержащие не более 0,01 % кислорода и других газов; потери металлов со шлаками снижаются за счет восстановления их оксидов в вакууме; улучшаются физические свойства слитка. Эти преимущества позволяют применять вакуумные печи для плавки платиновых металлов несмотря на то, что затраты на выплавку единицы продукции в этих печах почти вдвое выше, чем в открытых индукционных печах.

Плазменная плавка характеризуется высокими и сверхвысокими температурами, при которых вещество находится в газонезионизированном состоянии. Для пирометаллургических операций наиболее устойчивой является плазма на основе аргона или его смеси с водородом либо азотом, образуемая электрическим разрядом постоянного тока в дуговых либо струйных плазмотронах. Коэффициент полезного действия плазмотронов невелик — дуговых 10—15, струйных 2—3 %. Принципиальные схемы основных типов плазменных установок показаны на рис. 151—152.

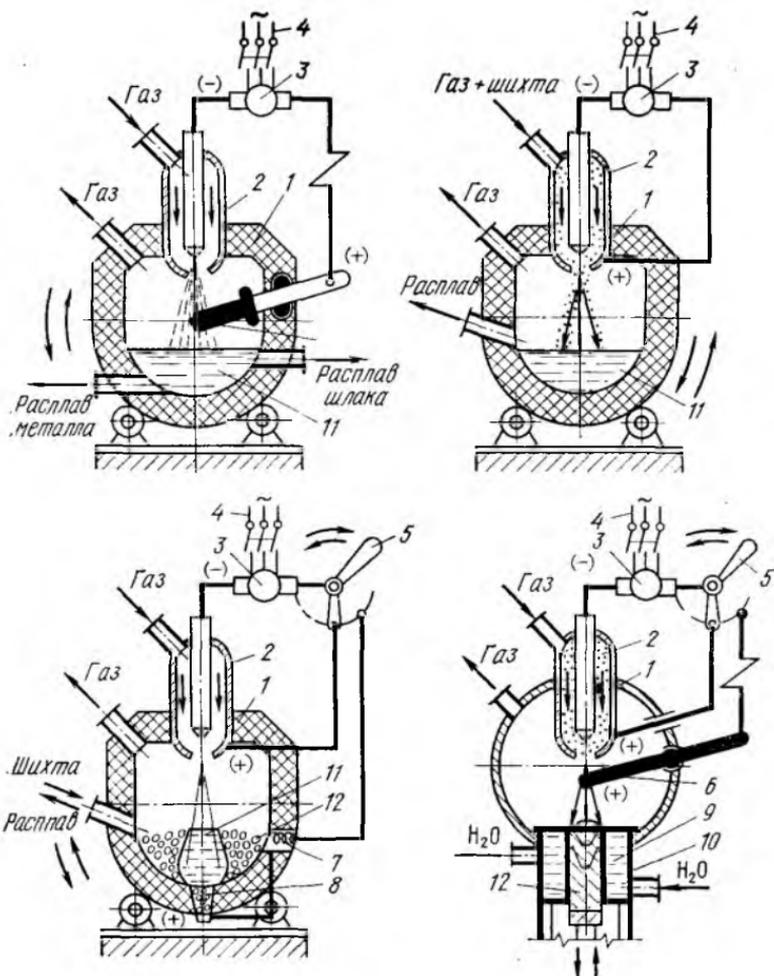


Рис. 151. Принципиальные схемы основных типов плазменных установок:

1 — корпус печи; 2 — плазмотрон; 3 — преобразователь тока; 4 — сеть переменного тока; 5 — переключатель с дугового на струйный режим; 6 — расходный электрод (компактная шихта); 7 — катушка для перемешивания расплава; 8 — лодовый электрод; 9 — кристаллизатор; 10, 11 — шихта, расплав; 12 — слиток

Плазменные установки по сравнению с плавильными агрегатами других типов имеют следующие преимущества:

1) плазменная струя может состоять из любой необходимой смеси газов, что позволяет поддерживать в печи любую атмосферу — окислительную, восстановительную, нейтральную;

2) плазменный переплав в сочетании с кристаллизацией расплавов в водоохлаждаемых кристаллизаторах исключает необходимость огнеупорной футеровки печи и слитков. Это выгодно отличает плазменную

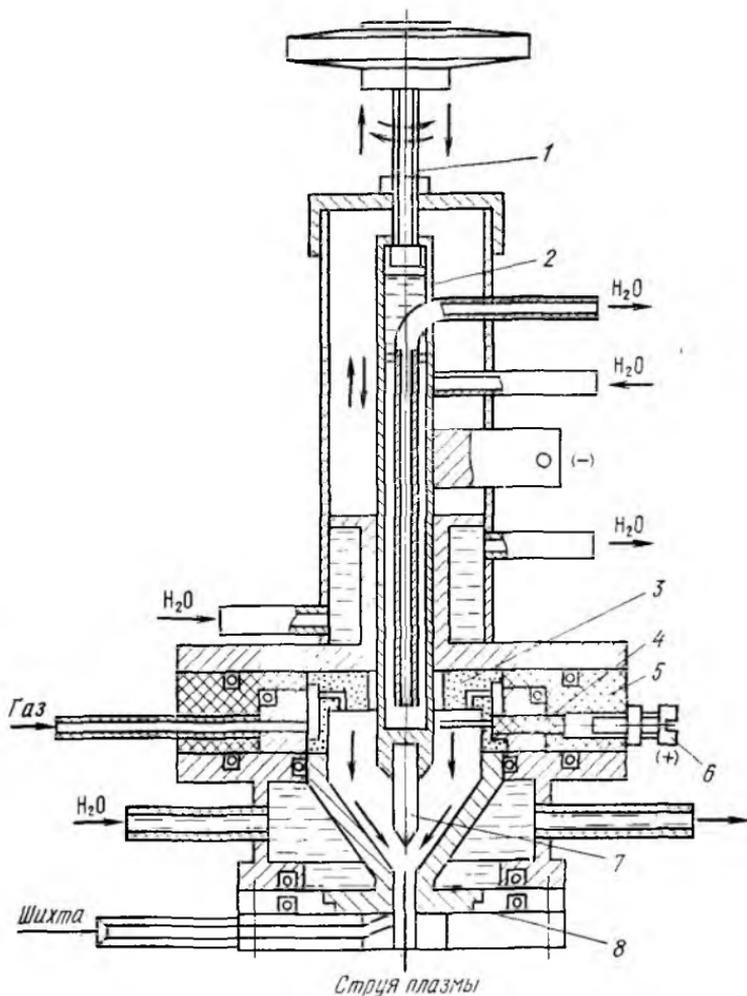


Рис. 152. Плазматрон с медным водоохлаждаемым анодом:

1 — винт для регулировки положения катода; 2 — подвижной держатель катода с токоподводом; 3 — изолятор из плавящего базальта; 4 — тефлонный изолятор; 5 — изолятор из пластмассы; 6 — стартер; 7 — катод; 8 — анод (сопло)

плавку от высокотемпературной электроиндукционной тигельной плавки как открытого, так и закрытого, особенно вакуумного, исполнения, где возможно такое загрязнение;

3) условия дегазации в плазменных установках с нейтральной атмосферой приближаются к условиям дегазации при плавке в вакуумных электроиндукционных и электроннолучевых печах, оборудованных дорогостоящими откачивающими системами, так как парциальные давления кислорода, водорода и азота в атмосфере плазменной установки с плазмотроном, работающим на инертном газе, невелики. Так, плавка

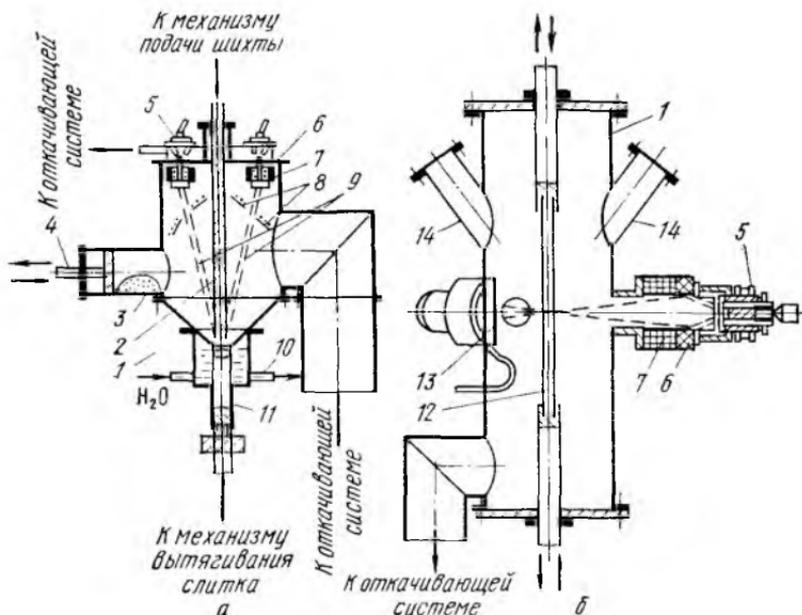


Рис. 153. Вакуумные электронно-лучевые многопучечные установки для переплавки металлов и сплавов с полунепрерывной отливкой слитков (а) и для зонной плавки (б):

1 — корпус печи; 2 — компактная шихта; 3 — сыпучая шихта; 4 — загрузчик сыпучей шихты; 5 — электронные пучки; 6 — фокусирующие катушки; 7 — отклоняющие катушки; 8 — пластинчатые экраны-конденсаторы летучих примесей; 9 — линии сфокусированных пучков; 10 — кристаллизатор; 11 — отливаемый слиток; 12 — очищаемый слиток; 13 — водоохлаждаемые экраны для гашения электронных пучков, прошедших мимо слитка; 14 — смотровые окна

в атмосфере нейтрального газа ($\sim 0,05\%$ активных газов) термодинамически эквивалентна процессу в вакууме 0,5 мм рт. ст.;

4) плавка в плазменных установках, в отличие от вакуумной в установках любого типа (индукционных, дуговых, электроннолучевых), благодаря атмосферному давлению в рабочем пространстве печи сопровождается значительно меньшими испарениями (и, следовательно, потерями) как основных, так и легирующих (особенно легколетучих) компонентов;

5) достигаются высокие и легко регулируемые температуры, обеспечивающие надежную стабильность процесса;

6) создаются весьма высокие скорости плавления вследствие концентрации энергии в малом объеме, значительной скорости потока плазмы и очень быстрой передачи тепла нагреваемым металлам и сплавам при сравнительно небольшой потере энергии на излучение;

7) обеспечивается простота конструктивно-технологического оформления, значительно сокращаются капитальные затраты на изготовление по сравнению с вакуумными индукционными и электронно-лучевыми установками.

Электронно-лучевая плавка (рис. 153), осуществляемая в глубоком вакууме, является одним из перспективных методов переплавки драгоценных металлов и сплавов с наиболее высокими температурами плавления, особенно для зонной пирометаллургической перекристаллизации платины и металлов платиновой группы.

Электронная оптика позволяет весьма точно регулировать параметры поддержания иужной зоны плавления. Так, ширину, глубину и температуру зоны плавления можно регулировать, изменяя количество и угол наклона подводимой энергии к площади сфокусированного пучка. Возможность изменения скорости расплавления создает благоприятные условия для выгорания летучих примесей. При этом по сравнению с дуговой плавкой улучшаются также условия кристаллизации расплава. Слитки могут быть выплавлены не только из компактной, но и из порошкообразной шихты. Применение в электронно-лучевых установках электронного пучка, требующего глубокого вакуума и позволяющего развивать весьма высокие температуры (до 5000 °С), обеспечивает достижение высокой степени очистки расплавов и кристаллизующихся из них слитков от газовых и других примесей. Вместе с тем, необходимость глубокого вакуума в электронно-лучевых печах является и наиболее существенным их недостатком (как любой вакуумной печи), поскольку вакуум существенно влияет на летучесть не только примесей, но и компонентов сплавов, и чем он глубже, тем больше потери металлов. Если для цветных и черных металлов и сплавов этим фактором можно в значительной мере пренебречь, то при определении целесообразности электронно-лучевой плавки драгоценных металлов и сплавов этот фактор имеет первостепенное значение и его нельзя игнорировать.

Не случайно, что в пирометаллургическом производстве драгоценных металлов электронно-лучевая плавка, несмотря на ее преимущества, пока применяется крайне ограниченно — только для получения особо чистых металлов способом зонной перекристаллизации.

§ 6. Переработка вторичного платиносодержащего сырья

Как правило, все разновидности вторичного платиносодержащего сырья перерабатывают на аффинажных и металлургических предприятиях. Сырьем для аффинажных заводов служат лом изделий из платины и сплавов благородных и цветных металлов; платиновые концентраты (не менее 10—15 % Pt и Pd), получаемые на заводах вторичных благородных металлов при переработке бедного сырья, в частности, отработанных платиновых катализаторов; выломки футеровок печей для плавки благородных металлов и т. п.

На металлургические заводы направляют сырье, сравнительно бедное по содержанию платиновых металлов, например, отработанные катализаторы некоторых типов, содержащие 0,05—0,5 % Pt и Pd.

Одним из распространенных видов вторичного платиносодержащего сырья являются отработанные платиновые катализаторы химичес-

жих и нефтехимических производств. В качестве носителя (основы) в таких катализаторах используют оксид алюминия, силикагель, алюмосиликаты и другие материалы. Платиновые и палладиевые катализаторы на основе оксида алюминия — это преимущественно гранулы цилиндрической (диаметр 2—12, высота 2—10 мм) и шарообразной (диаметр 3—5 мм) формы, а также компактные сотово-сетчатые изделия. Содержание платины и палладия в них изменяется от 0,05 до 10 %. Ниже приведены составы отработанного катализатора АП—56, %:

	Pt	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Cl ₂	C	Прочие
Гидрирование	0,44	87,0	1,35	0,11	0,05	0,05	5,6
Нефтепереработка	0,44	80,6	1,10	0,10	1,63	0,30	9,3

Переработку отработанных катализаторов на основе оксида алюминия условно осуществляют двумя методами обеспечивающими: 1) выделение основы (Al₂O₃) с получением концентрата благородных металлов; 2) извлечение благородных металлов, не затрагивая при этом основы.

К методам первой группы относятся различные варианты сульфатизации. Так называемая «сухая» сульфатизация осуществляется смачиванием материала концентрированной серной кислотой, взятой в трехкратном избытке по отношению к твердому, и прокаливанием при 300 °С. Процесс осуществляют в подовых печах с механическим перегреванием или во вращающихся трубчатых печах. Охлажденный спек выщелачивают водой. Выход нерастворимого остатка составляет 12—13 % массы исходного материала. При переработке катализатора АП—56 содержание платины в кеке выщелачивания повышается до 4,6—4,8 %. Если растворение спека вести в 10 %-ном растворе H₂SO₄, то содержание платины в полученном концентрате достигает 7,5—8,5 %.

В целях повышения качества концентратов предложена комбинированная технологическая схема, включающая предварительное серно-кислотное выщелачивание оксида алюминия в 10—12 %-ном растворе H₂SO₄, обжиг кека при 550—600 °С и повторное выщелачивание огарка в сернокислом растворе. Технология обеспечивает получение концентрата, содержащего до 20—22 % платины. В соответствии с другим вариантом этой технологии нерастворимый остаток первого выщелачивания смешивают с углем и нагревают в атмосфере, не содержащей окислителя, до 750—800 °С. Полученный огарок подвергают второму сернокислотному выщелачиванию с получением, в конечном счете, 25—30 % платинового (палладиевого) концентрата.

При реализации метода сульфатизации во всех описанных выше вариантах наблюдается частичный переход платины и палладия в раствор. Это обусловлено присутствием в исходном катализаторе сорбированного молекулярного хлора, вследствие чего при сульфатизации создаются условия для образования хлоридных комплексов платиновых металлов. Из-за наличия на поверхности носителя адсорбированных минеральных солей, например, галогенидов, возможно также растворение платины и палладия с участием в качестве окислителя кислорода воздуха. Особо следует отметить, что «сухая» сульфатизация, проводимая в условиях высоких температур (300 °С), как правило, приводит к активной ионизации и образованию воднорастворимых соединений палладия и платины.

Из всех рассмотренных вариантов технологии сернокислотного обогащения только последний обеспечивает невысокий переход платины

в раствор, что обусловлено проведением обжига в восстановительной атмосфере.

К первой группе относятся также щелочные методы, основанные на способности оксида алюминия взаимодействовать со щелочами с образованием воднорастворимых алюминатов натрия. Так, сплавлением отработанных катализаторов с NaOH и последующим выщелачиванием сплава в воде можно получить концентрат, содержащий 18—22 % Pt или Pd.

Спекание отработанных катализаторов с кальцинированной содой при 1200—1250 °С, охлаждение и последующее выщелачивание в растворе едкого натра при 90—95 °С позволяют получать концентраты, содержащие от 14 до 34 % Pt.

Известен способ выщелачивания оксида алюминия в автоклаве раствором NaOH при 160—175 °С и давлении 0,6—0,7 МПа с получением концентрата, содержащего 8—9 % Pt или Pd.

Методами второй группы используются, в основном, приемы хлорной металлургии, в частности, перевод платины и палладия в раствор в виде хлоридных комплексов. Оксид алюминия при этом остается индифферентным к воздействию хлор-агентов. Из раствора платиноиды осаждают цементацией алюминием, цинком или магнием.

Из отработанных катализаторов платина и палладий могут быть извлечены плавкой на медный сплав. Для ошлакования тугоплавкого оксида алюминия в шихту вводят известь и плавиковый шпат (CaF₂), для образования коллектирующей фазы — порошок медь. Плавку ведут при 1500—1550 °С. Медный сплав, в котором концентрируются платиновые металлы, направляют в аффинаж. Шлаки с невысоким содержанием благородных металлов возвращают в рудный передел.

Значительные трудности возникают при переработке выломов футеровок печей, представляющих собой огнеупорные материалы, плавящиеся при температурах выше 1500 °С (магнезит).

После предварительного размалывания выломки могут перерабатываться плавкой на свинцовый сплав совместно с другими материалами (сорами), относительно бедными по платиновым металлам при больших количествах оборотных легкоплавких шлаков. Иногда выломки направляют на медеплавильные или свинцовоплавильные заводы, где их добавляют в шихту медной или свинцовой плавки. Благородные металлы при этом концентрируются в медном штейне или в свинцовом сплаве.

Возможны и другие методы переработки выломов, в частности, гравитационный и флотационный с извлечением благородных металлов в виде богатых концентратов.

РЕКОМЕНДАТЕЛЬНЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Базилевский В. М.* Вторичные драгоценные металлы. М.: Металлургиздат, 1947, 379 с.
- Баймаков Ю. В., Жулин А. И.* Электролиз в гидрометаллургии. М.: Металлургия, 1977, 336 с.
- Барченков В. В.* Основы сорбционной технологии извлечения золота и серебра из руд. М.: Металлургия, 1982, 128 с.
- Бек Р. Ю., Варенцов В. К., Маслий А. И.* и др. — В кн.: Гидрометаллургия золота. М.: Наука, 1980, с. 173—179.
- Благородные металлы:* Справочник/Под ред. Савицкого Е. М. М.: Металлургия, 1984, 592 с.
- Вольдман Г. М.* Основы экстракционных и ионообменных процессов в гидрометаллургии. М.: Металлургия, 1982, 376 с.
- Вторичные драгоценные металлы/Под ред. *Базилевского В. М.* М.: Цветметинформация, 1971, 206 с.
- Громов Б. В.* Введение в химическую технологию урана. М.: Атомиздат, 1978, 336 с.
- Гучетль И. С., Друкер Е. Я., Барышников И. Ф.* Переработка упорных золотосодержащих руд и концентратов. М.: Цветметинформация, 1972, 60 с.
- Зеленов В. И.* Методика исследования золотосодержащих руд. М.: Недра, 1978, 302 с.
- Зеликман А. Н., Вольдман Г. М., Беляевская Л. В.* Теория гидрометаллургических процессов. М.: Металлургия, 1983, 424 с.
- Ивановский М. Д.* Влияние некоторых компонентов жидкой фазы на скорость растворения золота и серебра в цианистых растворах. Труды/Московский институт цветных металлов и золота им. М. И. Калинина. М.: Металлургиздат, 1958, № 31, с. 283—297.
- Ивановский М. Д.* — В кн.: Обогащение руд и песков благородных металлов. М.: Наука, 1971, с. 89—97.
- Каковский И. А.* Теоретические исследования в области гидрометаллургии благородных металлов. — Изв. вузов. Цветная металлургия, 1979, № 3, с. 45—55.
- Каковский И. А., Поташиков Ю. М.* Кинетика процессов растворения. М.: Металлургия, 1975, 224 с.
- Каковский И. А., Черкасов Г. Ф.* О механизме взаимодействия меди, серебра и золота с водными растворами цианистого калия. — Изв. вузов. Цветная металлургия, 1974, № 4, с. 87—91.
- Колодин С. М.* — В кн.: Основы металлургии. Т. V. М.: Металлургия, 1968, с. 322—374.
- Ласкорин Б. Н.* — В кн.: Гидрометаллургия. Автоклавное выщелачивание, сорбция, экстракция. М.: Наука, 1976, с. 7—19.
- Ласкорин Б. Н., Вялков В. И., Доброскокин В. В.* — В кн.: Гидрометаллургия золота. М.: Наука, 1980, с. 173—179.
- Ласкорин Б. Н., Садовникова Г. И., Петрова Л. Н.* и др. — ЖПХ, в. 8, 1974, с. 1747—1750.
- Ласкорин Б. Н., Токарев Н. Н., Водолазов Л. И.* — В кн.: Ионообменная технология. М.: Наука, 1965, с. 55—62.
- Лодейщиков В. В.* — В кн.: Гидрометаллургия золота. М.: Наука, 1980, с. 5—18.
- Лодейщиков В. В.* Извлечение золота из упорных руд и концентратов. М.: Недра, 1968, 204 с.
- Лодейщиков В. В., Игнатьева К. Д.* Рациональное использование серебросодержащих руд. М.: Недра, 1973, 224 с.

- Меретуков М. А.* Процессы жидкостной экстракции и ионообменной сорбции в цветной металлургии. М.: Металлургия, 1978, 120 с.
- Меретуков М. А., Стрижко Л. С.* Современное состояние производства золота за рубежом. М.: Цветметинформация, 1985, 59 с.
- Металлургия осмия/Синицын Н. М., Кунаев А. М., Пономарева Е. И.* и др. / Алма-Ата: Наука, 1981, 186 с.
- Обогащение золотосодержащих песков и конгломератов/Замятин О. В., Лопатин А. Г., Санникова Н. П., Чузунов А. Д.* / М.: Недра, 1975, 262 с.
- Петровская Н. В.* Самородное золото. Общая характеристика, типоморфизм, вопросы генезиса. М.: Наука, 1973, 347 с.
- Пещевский Б. И., Еренбург А. М., Белеванцев В. И., Казаков В. П.* Изв. СО АН СССР, серия хим. наук. вып. 4, № 9, 1970, с. 75—83.
- Плаксин И. Н.* Гидрометаллургия. Избранные труды. М.: Наука, 1972, 278 с.
- Полькин С. И., Адамов Э. В., Панин В. В.* Технология бактериального выщелачивания цветных и редких металлов. М.: Недра, 1982, 288 с.
- Правила технической эксплуатации технологического оборудования: золотоизвлекающих фабрик.* М.: МЦМ СССР, 1978, 128 с.
- Пушишко А. А.* Современное состояние и перспективы применения сорбционных процессов в гидрометаллургии золота. М.: Цветметинформация, 1974, 60 с.
- Пушишко А. А., Ласкорин Б. Н., Чернов В. К.* и др. — Цветная металлургия. Бюл. НТИ, 1975, № 3, с. 15—19.
- Разумов К. А., Перов В. А.* Проектирование обогатительных фабрик. М.: Недра, 1982, 518 с.
- Скобеев И. К., Сименас И. С.* Коллоидно-химические явления в процессах гидрометаллургии и обезвоживания. Труды/Иргиредмет. Иркутск: Восточно-Сибирское кн. изд. 1972, № 27, с. 3—13.
- Сошникова Л. А., Купченко М. М.* Переработка медеэлектролитных шламов. М.: Металлургия, 1978, 200 с.
- Справочник по обогащению руд. Основные процессы.* М.: Недра, 1980, 399 с.
- Справочник по обогащению руд. Специальные и вспомогательные процессы, испытание обогатимости, контроль и автоматика.* М.: Недра, 1983, 376 с.
- Телегина Л. Е.* — Цветные металлы, 1984, № 4, с. 93—99.
- Телегина Л. Е., Давыдова Л. А.* Современное состояние ионообменной технологии извлечения золота из руд за рубежом. М.: Цветметинформация, 1983, 37 с.
- Техника и технология извлечения золота из руд за рубежом / Под ред. Лодейщикова В. В.* М.: Металлургия, 1973, 288 с.
- Тюфтин Е. П.* Промывка гидрометаллургических пульп. М.: Металлургия, 1970, 224 с.
- Федоренко Н. В.* Развитие исследований платиновых металлов в России. М.: Наука, 1985, 264 с.
- Филлимонова Л. А., Зеленев В. И.* Методы обезвреживания стоков и водооборот при переработке золотосодержащих руд. М.: Цветметинформация, 1979, 38 с.
- Шиврин Г. Н., Стрижко В. С.* Технологические расчеты процессов и оборудования золотоизвлекающих заводов. Красноярск: Красноярский ИЦМ им. М. И. Калинина, 1976, 92 с.
- Шохин В. Н., Лопатин А. Г.* Гравитационные методы обогащения. М.: Недра, 1980, 400 с.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Агрегация** 134
Активация 235
Амальгамация:
процесс
— диффузии ртути в золоте 58
— смачивания золота ртутью 58
способы
— внешняя 65, 66
— внутренняя 63, 65
оборудование
— бочка 63
— шлюз 65
Аниониты 196
— сильноосновные 192
— слабоосновные 192
— смешанной основности (полифункциональные) 192, 193
— селективность 200
— физико-химические свойства 198
Анодные шламы 292, 320, 323
— обезмеживание 299
— окисление халькогенидов 299
— окислительный обжиг 300
— состав 298
— схема переработки 324
Аурат 17
Аурит 14
Аффинаж 18, 37, 328, 415, 416
— золота 338, 339, 341
— ассиметричным током 331
— основной катодный процесс 328
— пассивация 89, 329
— электролиз 328, 355
— ванны для электролитического золота 334
— серебра 312
— технология 313
— хлорированием 312
— электролизом 315
Аэрация:
песков 129
пульпы 101
Берлинская лазурь 112
Блеклые руды 37
Вакуум-ресивер 175, 176
Веркблей 295
Вторичное серебросодержащее сырье, характеристика 344
Выщелачивание 137, 138, 139
— автоклавное 282, 283
— бактериальное 283, 284
— золота 73
— во внутренней диффузионной области 104
— просачиванием 129, 130, 131
— сорбционное 290, 293
— применением ионитов 293
Выщелачивания система 139
— непрерывная 139, 140
— периодическая 138
Галогениды:
золота (I) 15
— (III) 17, 19
серебра 22
Гидроксид:
золота (I) 14
— (III) 17, 19
серебра 22
Гидролиз:
подавления 108
степень 107, 108, 109
Гидроциклон короткокорпусный 55
Гравитационный концентрат:
амальгамация 294
окислительный обжиг 295
осаждение серебра 296
плавка на железонатриевый шлак 295
Деаэрация (см. Обескислороживание) 169
Десорбция (см. Элюирование) 212
Диффузионный контроль 76—78
Диффузия гелевая 200
— пленочная 200
Доре-металл 311
Драга 11, 382
Единовременная загрузка (смолы) 207, 208
Емкость:
ионита 204, 205
смолы 206
сорбента 204, 206, 208
степень использования 205, 206
Загрузка, способы:
гидравлический 130
сухой 129, 130
Закон:
Генри 78, 86
Фарадея 98
Фика 76

Золото:
«в рубашке» 294
выделения из анодных шламов
302, 303
— — — — обжигово-селенидные
303
— — — — сульфатизирующим
обжигом 304
«ржавое» 294
тонкодисперсное 104

Ил 106, 217
— вторичный 105
— первичный 105
Иониты 194
— обменная емкость 194
— — — равновесная 194
— — — рабочая 194
Ионогенная группа 191
Ионообменный процесс, механизм
200
Ионофиксированные, свойства 190,
191

Кизельгур 173, 178
Кинетика:
растворения золота 89
— серебра 86, 88
химическая 74
Кларк 28
Коагуляция 134
— глинистых пульп 291
Колонны:
непрерывного действия 225
промывные 222
регенерационные 221
Конгломераты золотоносные 31
Константа:
Генри 78
гидролиза цианистых растворов
107, 108
диссоциации 107
равновесия 107
— реакции цианирования золо-
та 72
— — — серебра 72
универсальная газовая 80
Фарадея 70, 98

Концентратор барабанный 55
Концентрационный стол, дека 53
Концентрация градиент 77
Комплексные соединения:
золота (I) 16
— (II) 18, 70, 73
железа 112
меди 116

серебра 22
**Кристаллическое серебро, обра-
ботка** 358, 359
Крупность золота 35, 36
Координационное число 198
Ксантогенат 269, 270

Машина флотационная 144
Мельницы:
Аэрофол 39
Каскад 41
Мембрана:
анионитовая 229
ионитовая 228, 230
катионитовая 229
Металлы высокой чистоты 327,
415
**Механизм растворения электрохи-
мический** 91, 92

Нернста уравнения 70

**Обескислороживание (см. Деаэра-
ция)** 169, 170
**Обжиг концентратов окислитель-
ный** 272, 273, 280
— — — в печах кипящего слоя
279
— — — — подовых (Эдвардса)
275, 276, 277
— — — двухстадийный 275
— — — одностадийный 275
— — — с последующим цианиро-
ванием огарка 275
— — — хлорирующий 280, 281
Обогащение гравитационное 43, 44,
49, 127, 249
Осадки, обработка 180, 181, 182
— — кислотная 183
— — непосредственная плавка 184
— — окислительный обжиг с по-
следующей плавкой 184
Отсадочные машины:
МОД 45
Кливленд 47
воздушно-пульсационная 47
Отстаивание пульпы 135

Пемзование ртути 60, 63, 67
Пептизация 134
Плавка:
на серебрянозолотой сплав 307
приемная 311
**Плазменные установки, примене-
ние** 422, 423
Платина, двойная сульфатизация

- 404
 Платиновые металлы, переработка 386
 — — — гидрометаллургическая 393, 394
 — — — пирометаллургическая 386, 387
 Полный иловой процесс 127
 Поляризационные кривые 97, 96, 168
 Поляризация ртuti 60, 61
 Проба сплава 27
 Потенциал:
 изобарно-изотермический 71, 72
 окислительный 70, 73, 74
 стационарный 168
 электродный 13, 21
 Процесс Вольвилля 331
 Пульпа:
 вязкость 104
 структурирование 292
 Рабочая линия, уравнение 204--206
 Репульпация кека 293
 Руды золотосодержащие 105, 267, 268, 269
 Самоизмельчение руд 39—42
 Сгустители 135—137, 148, 151
 Серебро высокой чистоты 327
 — — — способы получения 303, 304, 316, 320, 322
 Скорость:
 диффузии 76, 77, 80
 выщелачивания 78, 79, 119
 просачивания 128
 растворения 82, 83, 84, 85, 90, 101, 103
 химической реакции 76, 77, 80, 81
 цианирования 99, 100, 104
 электрохимического процесса 92
 Скрап анодный 323
 Смолы ионообменные:
 макромолекула 190
 свойства 191
 Соединения золота 14—19
 — серебра 22—24
 Соль Фреми 379, 413
 Сора 341, 342
 Сорбция:
 из осветленных растворов 237
 из пульпы 238
 теоретические ступени 205
 Сточные воды, обезвреживание 243—247
 Сульфат серебра 24
 Сульфид:
 золота (I) 16
 — (III) 19
 серебра 24
 Теллур, выделение из анодных шламов 304, 308
 Угли:
 активные 235—237
 окисленные 236
 Углистые руды золота:
 адсорбция 289
 окислительный обжиг 291
 оптимальное измельчение 289
 применение органических цианидов 290
 скорость цианирования
 Уклон шлюза 49
 «Утомляемость» цианистых растворов 125, 126, 250
 Фильтрат 181
 Фильтры:
 вакуумные 156, 161
 — барабанные 156, 157, 159
 — дисковые 161
 — песковые 172
 — рамные 162, 176, 177
 непрерывные 151, 153
 периодического действия 152, 154
 свечевые 173, 174, 178
 Флокула 135
 Флокулянт 151
 Флокуляция 134
 Фольга 12, 94
 Хроматография ионообменная 215
 Цементация 164, 165, 166, 171
 Цианирование, чаны:
 с механическим перемешиванием 140
 — пневматическим — 141, 142
 — пневмомеханическим — 143
 Шлак железонатриевый 295
 Шлюзы:
 концентриционные 47, 49, 50
 многодековые 51
 опрокидывающиеся 51
 стационарные 51
 Шлиховая платина 409

Электролиз золота 233, 333, 334
Электролит:
 использование 331—333
 переработка 337
 приготовление 338
Электролитическое рафинирование
331, 336, 337
Электронно-лучевые установки
423, 424
Элюат 213

Элюент 212, 214
Элюирование (см. Десорбция) 212,
214
— золота 215
— железа 216
— никеля 216
— смолы 216
— цинка 216
Энергия гидратации ионов 198

УЧЕБНИК

Иван Николаевич МАСЛЕНИЦКИЙ
Лев Владимирович ЧУГАЕВ
Владимир Федорович БОРБАТ
Михаил Вадимович НИКИТИН
Леонид Семенович СТРИЖКО

МЕТАЛЛУРГИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ,
2-е издание

Редактор издательства М. Р. Лановская
Художественный редактор Ю. И. Смурьгин
Технический редактор М. И. Воскобойникова
Корректоры Т. Б. Арсеньева, Ю. И. Королева

ИБ № 2722

Сдано в набор 11.11.86. Подписано в печать 03.04.87. Т-08895. Формат бумаги 84×108¹/₃₂. Бумага типографская № 2. Гарнитура литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 22,68. Усл. кр.-отг. 22,68. Уч.-изд. л. 25,90. Тираж 5180 экз. Заказ № 706. Цена 1 р. 20 к. Изд. № 1045

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Металлургия»
119857, ГСП, Москва, Г-34, 2-й Обыденский пер., д. 14

Владимирская типография Союзполиграфпрома при Государственном
комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли
600000, г. Владимир, Октябрьский проспект, д. 7

•

•

•

•

•

•

•

•

•

•