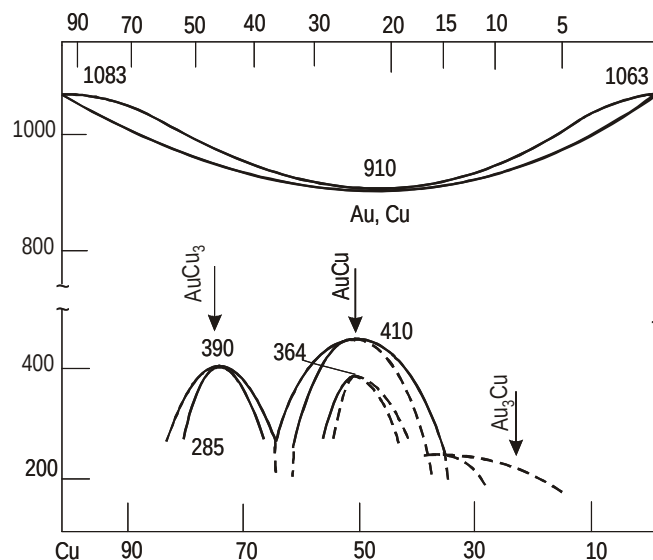




МАНЯК М.О., БРЕДИХІН В.М.,
ГОЛЬЦОВА М.В., ІГНАТЬЄВ В.С.,
ПОЖУЄВ В.І., ЧЕРВОНІЙ І.Ф., ГРИЦАЙ В.П.

МЕТАЛУРГІЯ КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ

Частина 4 Металургія благородних металів



Запоріжжя
2009

УДК 669.331
ISBN ...

Рецензенти:

Волчок І.П., академік АН ВШУ, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри технології металів Запорізького національного технічного університету (м. Запоріжжя);

Прутцьков Д.В., провідний науковий співробітник лабораторії металургії легких металів Інституту титану, доктор хімічних наук (м. Запоріжжя);

Рабінович О.В., доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри металургії кольорових металів Національної металургійної академії України (м. Дніпропетровськ);

Маняк М.О., Бредихін В.М., Гольцова М.В., Ігнат'єв В.С., Пожуєв В.І., Червоний І.Ф., Грицай В.П. **Металургія кольорових металів. Підручник. Ч. 4.** Металургія благородних металів / Під ред. докт. техн. наук, професора Червоного І.Ф. – ЗДІА, Запоріжжя, 2009. – 545 с.

Підручник містить зведення про сучасний рівень теорії і технології виробництва благородних металів. Підручник присвячено питанням виробництва благородних металів, містить уривчасті відомості і зосереджена в журналах, не завжди доступних для широкого круга інженерно-технічних працівників і студентів. Наведені не тільки загальна теорія та технологія виробництва благородних металів, але й узагальнене досвід виробництва благородних металів у найбільш розвинутих країнах.

Підручник розрахований на студентів вузів, що навчаються за фахом «Металургія кольорових металів», а також може бути корисний інженерно-технічним і науковим працівникам, що працюють у цій галузі.

Рис. 177, табл. 118. Бібліогр. список: 139 назв.

Міністерством освіти і науки України ухвалено видання з грифом «Затверджено Міністерством освіти і науки України як підручник для студентів вищих навчальних закладів, які навчаються за напрямом «Металургія». Лист № 1.4/18-Г-1673 від 08.07.2008 р.

ЗМІСТ

	Стор.
ВСТУП	7
1 ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО БЛАГОРОДНІ МЕТАЛИ	8
1.1 Золото	8
1.2 Срібло	12
1.3 Метали платинової групи	16
1.4 Валютна функція благородних металів	20
1.5 Застосування благородних металів	25
1.5.1 Золото	25
1.5.2 Срібло	28
1.5.3 Метали платинової групи (МПГ)	31
2 ВЛАСТИВОСТІ І СПЛАВИ БЛАГОРОДНИХ МЕТАЛІВ	36
2.1 Фізичні властивості золота і срібла	36
2.2 Сплави золота і срібла	39
2.3 Ювелірні сплави золота і срібла	44
2.4 Фізичні властивості металів платинової групи	46
2.5 Сплави металів платинової групи	50
2.5.1 Платинові метали	50
2.5.2 Паладієві сплави	53
2.5.3 Родієві сплави	55
2.5.4 Іридієві сплави	57
2.5.5 Осмієві сплави	58
2.5.6 Сплави платини і паладію в ювелірному виробництві	59
2.5.7 Таврування і пробірний нагляд	63
2.6 Хімічні властивості золота	66
2.7 Хімічні властивості срібла	75
2.8 Хімічні властивості металів платинової групи	82
2.8.1 Загальні положення	82
2.8.2 Оксиди і гідрооксиди	84
2.8.3 Сульфіді, селеніди і телуриди	87
2.8.4 Прості галогеніди	88
2.8.5 Комплексні з'єднання	88
3 ВИТЯГУВАННЯ ЗОЛОТА І СРІБЛА МАЛЬГАМУВАННЯМ	107
3.1 Теоретичні основи процесу	107
3.2 Способи амальгамування	110
3.3 Обробка амальгами	114
3.4 Амальгувально-гравітаційні фабрики	115
4 ЦІАНУВАННЯ ЗОЛОТОВІСНИХ РУД	118
4.1 Термодинаміка процесу ціанування	118
4.2 Кінетика процесу ціанування	123
4.3 Загальні положення теорії і технології процесу ціанування	131
4.4 Чанове перколяційне ціанування	134

4.5	Купчасте вилуговування золота	136
4.6	Купчасте вилуговування срібла	150
4.7	Ціанування агітацією	155
4.8	Згущування і фільтрація ціаністих пульп	165
5	ІОНООБМІННА СОРБЦІЯ ЗОЛОТА І СРІБЛА	170
5.1	Деякі теоретичні положення	171
5.2	Сорбція срібла	174
5.3	Безфільтраційні способи сорбції на смолах	174
6	СОРБЦІЯ ЗОЛОТА НА АКТИВНОМУ ВУГІЛЛІ	188
6.1	Типи вугілля, методи їх отримання і властивості	189
6.2	Теорія сорбції на активному вугіллі	196
6.3	Практика сорбції золота активним вугіллям	205
6.3.1	Сорбція золота і срібла із розчинів (CIC-процес)	212
6.3.2	Сорбція золота і срібла з пульп (CIP-процес)	214
6.3.3	Сорбційне вилуговування благородних металів (CIL-процес)	222
6.4	Техніко-економічна оцінка вугільносорбційної технології	227
7	ЗНЕШКОДЖЕННЯ ЦІАНІСТИХ СТІЧНИХ ВОД	234
7.1	Склад стічних вод	234
7.2	Методи обробки ціаністих стоків золотовитягувальних фабрик	237
7.2.1	Природне розкладання	238
7.2.2	Хлорування	240
7.2.3	Окислення пероксидом водню	243
7.2.4	Обробка активним вугіллям	244
7.2.5	Обробка сульфідом заліза	244
7.2.6	Озонування	245
7.2.7	Осадження берлінської блакиті	245
7.2.8	Бактеріальне окислення	246
7.2.9	Обробка сірчистим газом	247
7.2.10	Підкислення	249
7.2.11	Електрохімічна обробка	250
7.2.12	Іонообмінна сорбція	252
7.2.13	Очищення від миш'яку	254
7.2.14	Оборотне водопостачання	255
8	РІДИННА ЕКСТРАКЦІЯ ЗОЛОТА І СРІБЛА З ЦІАНІСТИХ РОЗЧИНІВ І ПУЛЬП	257
9	ПОПУТНЕ ВИТЯГАННЯ БЛАГОРОДНИХ МЕТАЛІВ	266
9.1	Витягання зі свинець- і цинковмісних руд	280
9.2	Витягання з сурм'яних руд	286
9.3	Переробка цинкових осадків	289
9.4	Переробка піритових концентратів	290
10	ЧИННИКИ, ЩО ВИЗНАЧАЮТЬ ВИБІР СПОСОБУ ЦІАНУВАННЯ УПОРНИХ ЗОЛОТО І СЕРЕБРОВІСНИХ РУД	293
10.1	Упорність золотовмісних руд	293
10.2	Принципи переробки упорних золотовмісних руд і концентратів	298

10.3	Характерні особливості деяких руд і концентратів та їх вплив на технологію витягування золота і срібла	305
10.3.1	Безпосереднє ціанування концентратів флотації	305
10.3.2	Окислювальний випал – ціанування	306
10.3.3	Переробка золото-уранових і золото-уран-піритних руд	310
10.3.4	Переробка шламових руд	312
10.3.5	Переробка селенистих руд	314
10.3.6	Особливості переробки срібловмісних руд	314
10.3.7.	Відновно-хлоруючий випал срібловмісних руд з флотацією недогарків ...	320
11	КОНДИЦІОНУВАННЯ УПОРНИХ РУД І КОНЦЕНТРАТІВ ПЕРЕД ЦІАНУВАННЯМ	322
11.1	Окислювальне випалення	323
11.2	Автоклавне окислювальне вилуговування	325
11.3	Бактерійне вилуговування	328
11.4	Електроокислювальна обробка	334
12	АФІНАЖ ЗОЛОТА І СРІБЛА	337
12.1	Загальні положення	337
12.2	Хлорний процес	343
12.3	Афінаж електролізом	345
12.3.1	Електроліз срібла	345
12.3.2	Електроліз золота	354
12.4	Кислотні методи афінажу	361
12.5	Очищення стоків і газів	363
13	МЕТАЛУРГІЯ МЕТАЛІВ ПЛАТИНОВОЇ ГРУПИ	369
13.1	Загальні положення	369
13.1.1	Розвиток металургії і хімії платинових металів	373
13.1.2	Витягування платинових металів з розсипів	378
13.2	Технологічні схеми переробки мідно-нікелевих руд	380
13.2.1	Загальні положення	380
13.2.2	Поведінка платинових металів в процесі мідно-нікелевого виробництва ..	381
13.2.3	Переробка шламів	390
13.2.4	Застосування рідинної екстракції	394
13.3	Практика інших зарубіжних заводів	397
13.3.1	Підготовчі і збагачувальні операції	397
13.3.2	Переробка концентратів, що містять МПГ	403
13.4	Афінаж металів платинової групи	416
13.4.1	Загальні положення	416
13.4.2	Нові процеси і пропозиції	420
14	ВТОРИННІ ДОРОГОЦІННІ МЕТАЛИ	429
14.1	Класифікація відходів	431
14.2	Переробка вторинної сировини, що містить ДМ	435
14.3	Випробування сировини	437
14.4	Переробка вторинної золотовмісної сировини	439
14.5	Витягування дорогоцінних металів з електронного лому. Особливості і склад електронного лому	448

14.6	Технології переробки електронного лому з комплексним витягуванням компонентів	450
14.6.1	Підготовка сировини до переробки	451
14.7	Дроблення і під дрібнення	460
14.7.1	Молоткові дробарки	461
14.8	Сепарація	473
14.8.1	Магнітна сепарація	475
14.8.2	Електродинамічна сепарація	483
14.8.3	Пневматична сепарація	490
14.8.4	Гравітаційна сепарація	493
14.9	Технологія переробки багатокomпонентного лому	493
14.9.1	Основні напрями переробки електронного лому	493
14.9.2	Способи переробки електронного лому	496
14.9.3	Витягання срібла з відходів фотоматеріалів	505
14.9.4	Витягання срібла з відпрацьованих фіксажних розчинів	512
14.9.4.1	Сульфідний спосіб	512
14.9.4.2	Гідросульфідний спосіб	514
14.9.4.3	Осадження срібла формаліном	515
14.9.4.4	Осадження срібла ронгалітом	515
14.9.4.5	Відновлення срібла металами	515
14.9.4.6	Іонообмінний спосіб	517
14.9.4.7	Електролітичний спосіб	517
14.9.5	Конструкція електролізних апаратів	524
14.9.6	Технологія витягання срібла з відпрацьованих фіксажних розчинів	526
14.9.7	Зіставлення способів витягання срібла	527
14.9.8	Витягання срібла з відходів плівки, фотопластин і фотопаперу	528
15	ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ ПРИ РОБОТІ З РТУТТЮ І ЦІАНІДАМИ	536
15.1	Отруєння ртуттю	536
15.2	Основні запобіжні засоби при роботі з ртуттю	536
15.3	Отруєння ціанідами	537
15.4	Основні запобіжні засоби при роботі з ціанідами	538
	ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРИ	540

ВСТУП

До групи благородних металів входять: золото, срібло, платина та супутники її в природі – паладій, іридій, родій, осмій и рутеній. Основою для виділення цих металів з усіх кольорових в особу групу є спільність деяких важливих властивостей – висока хімічна стійкість (тому благородні), висока пластичність (золото, срібло, платина), висока температура плавлення (метали платинової групи (МПП)).

Незважаючи на дуже низький вміст благородних металів в земній корі, у всьому світі укладають великі кошти в розвідування нових родовищ і вдосконалення технології отримання благородних металів та виробів з них. Це обумовлено, головним чином, не з великою вартістю благородних металів, а з тим, що потреба в них в техніці з кожним роком росте.

В Україні практично відсутні підручники з металургії благородних металів. Видана за останніх 10...15 років науково-технічна література, присвячена питанням виробництва благородних металів, містить уривчасті відомості і зосереджена в журналах, не завжди доступних для широкого круга інженерно-технічних працівників і студентів.

Дана частина підручника містить зведення про сучасний рівень теорії і технології виробництва благородних металів. Тут не розглядаються питання підготовчих і збагачувальних процесів, а також питання металургії вторинних металів. Ці питання дуже детально розглянуті в інших відповідних частинах підручника.

При підготовці підручника автори намагалися привести не тільки загальну теорію та технологію виробництва благородних металів, але й узагальнити досвід виробництва благородних металів у найбільш розвинутих країнах.

Автори виражають щиру подяку співробітникам кафедри металургії кольорових металів Запорізької державної інженерної академії подяку Москаленко Світлані Яківні, Сидоренко Ізабеллі Марківні та студенту групи МК-09 Плишевському Андрію Олександровичу за технічну допомогу при підготовці підручника до друку.

Як при всякій великій роботі, в справжній праці, природно, не удалося уникнути недоліків, тому автори будуть вдячні за всі зауваження і побажання, які можна направити за адресою: Україна, м. Донецьк, вул. Артема, 58, Донецький національний технічний університет: доктор технічних наук, професор Маняк Микола Олександрович; Україна, м. Донецьк, пр. Лагутенко, 14, Донецький державний науково-дослідний і проектний інститут кольорових металів: кандидат технічних наук Кожанов Володимир Андрійович; кандидат технічних наук Бредихін Віктор Миколайович; Україна, м. Запоріжжя, пр. Леніна, 226, Запорізька державна інженерна академія: доктор технічних наук, професор Червоний Іван Федорович; доктор фізико-математичних наук, професор Пожуєв Володимир Іванович.

1 ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО БЛАГОРОДНІ МЕТАЛИ

Сімейство благородних металів, як відомо, включає вісім елементів: два (золото і срібло) з першої групи Періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва, і шість (платина, паладій, родій, іридій, рутеній, осмій) – з восьмої. Останні в літературі виділяють як метали платинової групи (МППГ). У термінологічному плані існує два найменування цих металів: благородні і дорогоцінні. На думку авторів, як вітчизняних, так і зарубіжних, термін «благородні» відображає їх хімічну стійкість по відношенню до природних об'єктів і в металургійній технології. Термін «дорогоцінні», тобто що мають високу вартість, як правило, застосовують до цих металів у складі ювелірних виробів, монет, злитків і так далі.

1.1 Золото

Історія благородних металів тісно переплетена із загальною історією людства. Археологи вважають, що золото використовували як прикраси вже в 12-му тисячолітті до нашої ери. Навряд чи варто категорично стверджувати, що золото стало першим металом, з яким познайомилася людина, оскільки в самородному стані могли виявлятися мідь, платина, срібло, ртуть. Крім того, на поверхні Землі стародавня людина могла виявити залізо метеоритного походження. Єгиптологи встановили, що ієрогліфом, що позначає золото, було зображення шматка тканини, з якої стікала вода. Тому, можна припустити, що стародавні єгиптяни знали, як здобувати золото промивкою пісків. У наш час, в Східній пустелі Африки виявлені сліди стародавніх розробок алювіальних розсипів. Там же виявлені і залишки стародавніх копалень, що розробляли кварцові золотоносні жили до глибини 100 м.

В кінці бронзового віку (за 1200 років до нашої ери) планомірні пошуки золота проводилися єгиптянами по всій території Африки. При фараонів Тутмосі III (1501-1447 рр. до нашої ери) щорічна здобич золота доходила до 50 т, що немало і зараз. Про здобич золота в стародавній Індії і Китаї є мало відомостей, проте відомо, що золото в цих регіонах використовувалося за 2500-3000 років до

нашій ери. Висока вірогідність того, що золото було першим металом, який усвідомлено використовуввся людьми в Південній Америці, Мексиці, Ірані, Месопотамії і Китаї. При цьому, у ряді випадків, відзначено, що залізо було рідкіснішим матеріалом, ніж золото і мідь, і тому цінувалося вище. На пізніших етапах розвитку людства золото перейшло в розряд рідкісних, і, в основному, використовувалося у вигляді прикрас і предметів культу.

Золото було добре відоме скіфам. При розкопках курганів виявлені золоті вироби, які свідчать про високу майстерність грецьких і скіфських майстрів. Можливо, що скіфське золото, яке отримано з розсипів родовищ, що існували в деяких районах України, зокрема в районі сучасного Донбасу. Золото могло потрапляти до скіфів з Уралу і Алтаю, де в похованнях також знаходили численні золоті прикраси. Золото здобували кельти в Ірландії, даки – на Карпатах. На початок нової ери всі основні з відомих тоді золотоносних районів опинилися в руках Риму. Римляни, також, як і єгиптяни, в своїх володіннях розшукували золото. Маючи величезну кількість рабів, вони змогли організувати гірські роботи у великих масштабах. Найбільший розмах здобичі золота в цей час був на Піренейському півострові, на території сучасної Іспанії і Португалії. Дані по світовій здобичі золота в давнину приведено в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1 – Розподіл світової здобичі золота в давнину за частинами світу (у тонах)

Період	Європа	Азія	Африка	Всього
Кам'яний і мідний вік (4500-2100 рр. до н.е.)	50	140	730	920
Бронзовий вік (2100-1200 рр. до н.е.)	400	525	1720	2645
Залізний вік (1200-50 рр. до н.е.)	1810	895	1415	4120
Панування Риму (50 р. до н.е. – 500 р. н.е.)	1710	542	320	2572
Разом	3970	2102	4185	10257

Зниження рівня здобичі золота, що стало особливо відчутним після падіння Римської імперії, привело до розквіту алхімії – пошуку можливості синтезу золота хімічними способами.

З V століття н.е. почалася епоха середньовіччя, при якій золота здобувалося настільки мало, що протягом чотирьох століть золоті монети в Європі практично не чеканилися. Золотодобувна промисловість в Європі почала наново складатися в X-XI століттях в Силезії. Передбачається, що силезські родовища розроблялися ще кельтами, але надалі були покинуті. Поступово розробки золота посувалися до Карпат, де також в стародавні часи велися гірські роботи в досить великих масштабах. Окрім Силезії здобич золота проводилася в Саксонії, Тюрінгії, на території сучасної Чехії, в Молдавії, по річках Дунаю, Тисі. Тут розроблялися в першу чергу розсипні родовища. Масштаби здобичі золота в цілому, якщо їх порівняти зі стародавніми, були незначні. Техніка також мало відрізнялася від тієї, яка застосовувалася в давнину, тому і значення розробок золота в Європі було в той час невелике. Проте заслуги європейських гірників не можуть вимірюватися тільки розмірами здобичі. Саме тут з'явилася перша техніка, тут був узагальнений досвід гірських робіт, тут було створено гірське право, яке надалі стало основою гірського законодавства.

Окрім Європи, здобич золота у той час проводилася в Індії, на Уралі, в Сибіру і в Японії. Це була розробка розсипних родовищ по берегах і в долинах річок. Можна припустити, що золото здобувалося в Південній Америці. Велика кількість золота, що виявлене іспанськими конкістадорами у інків і майя, навряд чи потрапило до Південної Америки ззовні. Ймовірно, воно було здобуте з місцевих розсипних родовищ. До відкриття Америки світова річна здобич золота не перевищувала 6...9 тон. За рахунок припливу золота з колоній золоті запаси Європи тільки за XVI століття зросли більш ніж удвічі: з 550 до 1192 т. У XVII столітті світова здобич золота росла, головним чином, за рахунок надходження з Бразилії, а в XIX столітті значною мірою перемістилася на Урал і до Сибіру. В цей же час почалася розробка золотоносних родовищ в Болівії, Венесуелі, Північній Америці, Австралії і ін. У 1887 році вступили в лад копальні на багатючих родовищах Південної Америки, і з цього часу вона міцно зайняла перше місце в світі по здобичі золота. Складно визначити, яка загальна кількість золота була здобута за всю історію людства, оскільки більше-менше точні дані є лише з 1492 року

– року відкриття Америки. Крім того, якусь кількість золота було втрачено, поховано, і піддано зношуванню. У табл. 1.2. приведені дані, що підсумовують здобич золота з давніх часів і до 1998 р. З урахуванням того, що за останніх 10 років річна здобич золота складала 2200...2600 т/рік, загальну кількість здобутого у всі часи золота можна оцінити в 140...145 тис.

Таблиця 1.2 – Оцінка загальної кількості здобутого золота (у тонах)

Історичний період, роки	Тривалість періоду, років	Об'єм (рівень) здобичі золота			
		Всього	Середньорічний	Питома вага (до підсумку), %	Наростаючим підсумком
I. СТАРОДАВНІЙ СВІТ:					
Новий кам'яний (неоліт), мідний (хальколіт) вік (4500-2100 рр. до н.е.)	2400	920	0,38	0,67	920
Бронзовий вік (2100-1200 рр. до н.е.)	900	2645	2,94	1,92	3565
Залізний вік (1200-50 рр. до н.е.)	1150	4120	3,58	2,98	7685
Епоха Римської Імперії (50 р. до н.е. - 500 р. н.е.)	550	2572	4,68	1,86	10257
Всього у стародавньому світі	5000	10257	2,05	7,43	–
II. СЕРЕДНЬОВІЧЧЯ (500-1700 рр.)	1200	3919	3,27	2,84	14176
III. НОВА І НОВІТНЯ ІСТОРІЯ					
1701-1850	150	3085	20,57	2,23	17261
1851-1920	70	22481	321,16	16,28	39742
1921-1950	30	21845	728,17	15,82	61587
1951-1980	30	31171	1039,03	22,57	92758
1981-1991	12	14942	1245,17	10,82	107700
1992-1998	7	13718	1959,71	9,93	121418
УСЬОГО	299	107242	358,67	77,65	–
Зокрема: Російська Імперія (1719-1917 рр.)	198	2644	13,27	1,90	–
СРСР (1918-1991 рр.)* За розрахунком - всього	74	12045	162,77	8,72	133463
Інші країни колишнього союзу (1946-1991 рр.)	46	1970	42,83	1,43	135433
Російська Федерація* (1992-1998 рр.)	7	936	133,71	0,68	136369
Країни СНД, Китай, Північна Корея, Монголія (1992-1998 рр.)	7	1731	247,29	1,25	138100
РАЗОМ	6499	138100	21,25	100,00	–

* Загальне виробництво

1.2. Срібло

Якщо золото стародавні називали металом Сонця, то срібло вважалося металом Місяця. Якнайдавніші лідійські монети (7 ст. до н.е.) були виготовлені з срібла і золота. Пізніше в грецькому місті Егіні була організована чеканка срібних монет. У рабовласницьких державах стародавнього сходу срібло цінувалося високо (разом з міддю): руди цих металів здобували хети на території Малої Азії. Мирна угода, що ув'язнена між єгипетським фараоном Рамзесом II і хетами, була вигравірована на срібних дошках близько 1270 р. до н.е. У Стародавній Греції розроблялися лаврійські срібні копальні, а також копальні у Фракії. Після другої Пунічної війни (III ст. до н.е.) до Риму почали належати багаті іспанські срібні копальні, де на роботах використовувалися до 40 тис. рабів. Розпад Римської імперії супроводжувався припиненням здобичі срібла аж до VIII сторіччя н.е. В цей час срібло почали здобувати на території нинішніх Австрії, Чехії, Угорщині, зокрема в гірському масиві Гарца. З Австрії в багато країн експортувалися срібні монети, найбільш відомою з них була "естерлінг" (звідси сучасна назва "стерлінг").

Одним з джерел надходження срібла до Європи в цей час була Середня Азія. Відомо, що в значних кількостях срібло здобували в Менгрелії (Грузія), після чого воно поступало до Європи транзитом через Кафу (Феодосія). Разом з тим, в середні віки срібло в Європі і Азії стало дефіцитом і, природно, подорожчало. Якщо звичайним ціновим співвідношенням між золотом і сріблом було 10:1, то в X-XII століттях н.е. це співвідношення складало 7:1. Ситуація змінилася після завоювання американських територій іспанцями і початком розробки там багатих срібних родовищ. Зокрема, при розробці тільки гори Потоси (нинішня Болівія) за другу половину XVI століття було вивезено до Іспанії більше 7 т срібла. Це родовище розроблялося понад 200 років, всього на американському континенті у той час експлуатувалося близько 1800 копалень.

На початку XIX століття Іспанія втратила свої території в Америці, але на її власній території до середини сторіччя були відкриті багаті свинцево-цинкові родовища, що містять срібло. У

США (Невада) були відкриті поклади срібла, настільки багаті, що викликали срібну "лихоманку", по масштабах порівнянну з каліфорнійською. Збільшення об'ємів здобичі срібла в США вплинуло на падіння ціни на нього в Європі. На американських заводах виплавлялося з руд і очищалося срібло, що здобуте не тільки усередині країни, але і в Мексиці, Центральній і Південній Америці, а потім і в Канаді. Вивіз же цього металу до Європи і до Азії із Сполучених Штатів проводився за посередництва Лондонської біржі. Володіючи численними колоніями в Азії, Велика Британія мала можливість бути господинею срібного ринку. Найбільш значними споживачами срібла були Індія і Китай. Сполученим Штатам доводилося зважати на англійські інтереси при постачанні туди свого срібла. У таких країнах срібло служило не тільки матеріалом для виготовлення дрібної монети, але і основою балансу міжнародної торгівлі.

Розвиток технологій отримання замінників срібла (зокрема при виготовленні монет і столової посуду) привів до витіснення цього благородного металу з валютної сфери. В середині XIX віку низка країн (Швейцарія, США, Бельгія, Німеччина) ввели в обіг монети з мідно-нікелевого сплаву. Однією з останніх розвинених країн, що вилучили із звернення срібні монети, була Канада, що залишила в 1966 році лише доларову монету з срібла.

У 20 столітті з власне срібних руд в зарубіжних країнах здобувалося 20 % загальної кількості срібла. Останні 80 % срібла отримано при переробці свинцевих, цинкових, мідних, кобальтових, нікелевих, золотих і уранових руд. Основним же постачальником срібла за кордоном були і є свинцево-цинкові родовища; на їх частку доводиться майже 50 % загальної здобичі. З мідних і мідно-нікелевих родовищ витягується ще близько 18 %, а з родовищ золота - приблизно 10 %. У СРСР уральське срібло витягували в основному з мідноколчеданних руд, срібло Казахстану - зі свинцевомідноколчеданних руд, середньоазіатське - зі свинцевоцинкових, мідних, золотих руд, а срібло Сибіру і Кавказу - з поліметалічних руд.

За кордоном провідні позиції у виробництві срібла як і раніше займає Мексика, де запаси цього металу і зараз великі. Руди деяких родовищ чисто срібні із вмістом цього металу до 600 г на 1 т руди. Головне срібне багатство Мексики складають поклади свинцево-

цинкових руд, в яких вміст срібла складає 300...500 г на 1 т руди. Багато в Мексиці родовищ руд, в яких вміст срібла становить від 170 до 560 г/т і, крім того, вони вміщують від 1 до 23 г/т золота.

Срібло в США в основному здобувається з мідних, свинцево-цинкових та золотих руд. Разом з поліметалічними є власне срібні родовища, які відрізняються високим вмістом металу - до 1500 г/т. США виплавляють не тільки срібло, здобуте з власних родовищ, але і з руд та концентратів, що поступають з інших держав. Сировинна база отримання срібла в Канаді - комплексні поліметалічні руди: свинцево-цинкові, мідно-цинкові, мідно-нікелево-кобальтові. У період між двома світовими війнами в Австралії були відкриті свинцево-цинкові родовища, що містять срібло.

В Київській Русі основним засобом торгових взаємин служило срібло. Побічно про це свідчать вирази того часу: "безсеребряник" або навпаки, "серебролюбєць". У XIII сторіччі Русь була розорена монгольським нашествям. Спустошені були і сусідні держави - Іран, Китай. Срібна криза в Азії відноситься якраз до цього періоду. Дань, що накладається ханами на російських князів, передбачала обов'язкову виплату сріблом. За 4 сторіччя (IX-XII) інтенсивної торгівлі з східними країнами на Русі скупчилося багато арабської монети. Ця монета так само як і срібло, що поступило в обмін на російські товари із західноєвропейських країн, було переплавлене в злитки або вироби. Тому Русь могла виплачувати срібло як дань, не здобуваючи його з надр. Перші безуспішні спроби пошуків срібних руд були зроблені при царі Михайлі Романові.

Цар Олексій Михайлович також збирав зведення про місцезнаходження срібних руд. Не здобувши успіхів, він зробив спробу зібрати срібло в казну за допомогою грошової реформи. Було оголошено, що карбують монетним двором мідні копійки, які рівноцінні копійкам срібним. Мідними грошима уряд розплачувався, але податки стягувалися тільки сріблом. В результаті в 1662 р. відбулося повстання, відоме як "мідний бунт". Реформі було дано задній хід - мідні гроші були вилучені із обертання. Організовані в цей час експедиції для пошуку срібних руд (на Печору, Урал і ін.) не дали результатів. Реальні результати з'явилися в роки правління Петра I,

коли на початку XVII століття в околицях Нерчинська була виявлена срібна руда.

Перший срібноплавильний завод в краю Нерчинському було побудовано в 1704 році на річці Алтачі, що впадає в Сріблянку, в 15 верстах від Аргуні, в безпосередній близькості від копалень Великий і Малий Култук, які були його основною сировинною базою в початковий період роботи. Ці копальні розроблялися з 1704 по 1747 рр. і видали 106 т срібла. До 1721 р. завод був під управлінням місцевого воєводи, а потім за указом Петра I його передано у відомство Бергколегії.

В Нерчинському районі Забайкалля за двохсотрічний період було виявлено понад 500 сріблосвинцевих родовищ, розроблялося всього 120, декілька десятків з них могли вважатися більш або менш великими. За період з 1704 по 1906 рр. в Забайкаллі було здобуто понад 1520 тис. т руди, з якої вилучено до 500 т срібла.

На відкритих Демідовим алтайських Коливано-Воскресенських заводах виплавляли мідь і в злитках відправляли в Нев'янськ. Оскільки мідь містила срібло, Демідов наказав його витягувати і підпільно чеканити монети, що і робилося руками кріпосних і збіглих каторжників в підвалах сумно відомої башти Нев'янській. Ця діяльність була припинена, після чого алтайські копальні і заводи перейшли у ведення уряду. У державну казну поступало по 16 т алтайського срібла в рік, а його очищення давало ще сотні кілограмів золота. Після відкриття уральських золотих розсипів алтайські копальні почали здавати в оренду. З тих пір стало відомим Ріддерське (пізніше Ленінгорське) родовище біля півніжжя Іванівського хребту. Про Садонське срібне родовище на Північному Кавказі (Осетія) було відомо ще в V столітті. У 1801 р., коли Грузія увійшла до складу Росії, почали давати продукцію Алтайський і Шамлугський заводи на базі свинцево-срібних родовищ.

Відміна заборони на розшуки і експлуатацію рудних родовищ в першій половині XIX ст. сприяла розвитку гірничої промисловості. У Киргизькому степу (Центральний Казахстан) купець Попов на базі стародавніх розробок виявив свинцеву руду з високим вмістом срібла, а запаси кам'яного вугілля, що знаходилися поблизу, дали можливість організувати плавильне виробництво. Виробництво бу-

ло зупинене в кінці 60-х років XIX ст. з-за невмілого господарювання.

Двадцять років опісля онук Попова скуповував великі ділянки Каркаралінського степу, зосередивши діяльність на свинцево-срібному родовищі Кзил-Еспе. На двох побудованих заводах в 1887-88 рр. було виплавлено близько 2,5 т срібла, розробки в цьому регіоні тривали до початку XX ст.

Основним продуктом при плавці срібло-свинцевих руд було срібло. Отримання свинцю грало допоміжну роль. З початку експлуатації і до 30-х рр. XIX ст. плавка руди на веркблей на заводах в Забайкаллі проводилася в невисоких шахтних печах на деревному вугіллі, а відділення срібла від чорного свинцю здійснювалося в "голицях", вперше встановлених на Нерчинському заводі в 1704г. Лише у 1830 р. для відділення срібла і золота від свинцю були встановлені трейбофени – апарати купеляції, що діють на основі процесу окислювальної плавки сплаву: свинець окислювався і у вигляді глета витікав з печі, тоді як срібло і золото скупчувалися на лещаді. Сплав срібла із золотом відправляли на афінаж до Петербургу, а глет піддавали відновній плавці ("пожвавлення глета"), внаслідок чого отримували свинець. За невдосконалення способів плавки втрати срібла в XVIII ст. склали в середньому 28 %, а свинцю – 66 %. У XIX ст. втрати при плавці значно зросли і склали по сріблу 37 %, а по свинцю – 75...80 %, що з'явилося в основному наслідком зміни якості руд, що поступали в плавку - збільшилася кількість тугоплавких руд, тоді як технологія практично не змінилася.

У СРСР за різними джерелами здобувалося від 1200 до 1500 т срібла на рік, що прирівнювало країну до провідних світових продуцентів цього металу.

1.3 Метали платинової групи

У оцінці природних запасів платини є значні розбіжності – приводять величини від 10 до 100 тис. тон. Якщо прийняти запаси в обсязі 15 тис. т., то навіть з урахуванням зростання споживання платини в порівнянні з існуючим рівнем запасів платини достатньо

на 150...200 років, а з урахуванням її регенерації ще більший термін. Світові геологічні запаси шести металів платинової групи в даний час перевищують прогнозну потребу на період до 2010 р. в сім разів. За даними компанії «Джонсон Меттью» попит на платину в 2001 році склав 184,73 т, що на 4,9 % перевищує показник попереднього року (176,03 т). Найзначніше підвищення попиту на платину відмічене у виробництві автокатализаторів – на 24,9 %. Цей рік характеризується не тільки розширенням споживання платини у виробництві автокатализаторів для дизельного палива, але і збільшенням використання платинових автокатализаторів для автомобілів, що працюють на бензиновому паливі. Повернення до платинових катализаторів на окремих світових ринках автомобілів пояснюється високими цінами на паладій. Передбачається, що дана тенденція збережеться, не дивлячись на останні зміни на ринку платини і паладію.

Попит на платину в світовому ювелірному виробництві знизився до 78,37 т (тобто на 11 %). Це зв'язано, головним чином, з різким падінням попиту на платинову ювелірну продукцію в Японії у зв'язку із збільшенням споживання на цьому регіональному ринку дешевших золотих прикрас і залучення до переробки надлишків запасів платинових виробів. Промисловий попит на платину трохи підвищився в 2001 році. Максимальне збільшення споживання платини в нафтопереробній промисловості склало 23,8 % (до 4,04 т), у виробництві скла – на 13,7 % (до 9,02 т). У хімічній промисловості показники використання платини залишилися на рівні попереднього року, і відмічено зниження споживання платини в електротехнічній галузі при виготовленні жорстких дисків для персональних комп'ютерів (–15,5 %), що пояснюється падінням попиту. Сумарна пропозиція платини на світовому ринку в 2001 році збільшилася на 5,5 % – до 173,54 т. Проте, не дивлячись на збільшення постачань, на світовому ринку платини зберігається дефіцит в 11,19 т, що декілька нижче за показник попереднього року.

Протягом 2001 року ціни на платину зазнали значних змін. Найвища ціна в 645 дол. США за унцію була зафіксована в січні 2001 р. Потім протягом першої половини цього року ціни на плати-

ну утримувалася на рівні, що перевищує 550 дол. за унцію. А в кінці вересня ціни на метал впали до 429 дол. за унцію. Падіння цін на платину, як вважають зарубіжні аналітики, було викликано впливом спекулятивної активності.

У 2001 році на ринку паладію після двох років дефіциту пропозиція перевищила попит. За оцінками, річна пропозиція знизилася на 3,5 % – до 234,18 т при різкому скороченні сумарного попиту на 23,7 % – до 212,72 т. Причиною цього зниження є менше споживання паладію - практично у всіх галузях у поєднанні з істотним скороченням запасів металу споживачами в автомобілебудуванні і електроніці.

Зростання цін на паладій в 1999-2000 рр. і на початку 2001 р. почало робити вплив на автомобільний сектор. Виробники автомобілів старалися економити паладій різними способами, зокрема за рахунок збільшення витрати інших платиноїдів. Крім того, частково потреба в паладії задовольнялася із запасів, створених в автомобільній промисловості в 1998-1999 рр. У електронній промисловості в 2001 р. також значна частина паладію споживалася із запасів. Це збільшило і без того сильне падіння попиту на паладій в даній галузі з-за різкого зниження виробництва багат шарових керамічних конденсаторів. В результаті річний об'єм продажу паладію виробникам електроніки склав 32,6 т, що на 51,4 % менше рівня попереднього року. Попит на паладій знизився і в інших галузях, зокрема в хімічній промисловості - на 3,9 %, в стоматології - на 15,9 %, в ювелірному виробництві - на 5,9 %.

У січні 2001 року стурбованість споживачів можливим порушенням постачань з Росії викликала підвищення цін на паладій до рекордного рівня – 32,5 дол/г. Зі збільшенням продажу російського металу на лондонських фіксингах ціни почали швидко знижуватися і до кінця вересня 2001 року впали до 11,6 дол/г – найнижчого рівня за останні два роки. Різке зростання цін на паладій в 1999 і 2000 рр. стимулювало програми економії у виробництві автокатализаторів, які почали робити вплив на споживання металу. У електронній промисловості очікується скорочення попиту на паладій більш ніж на половину, до найнижчого рівня за останні 19 років. Це знижен-

ня, в основному, є результатом падіння виробництва багат шарових керамічних конденсаторів, яке, по оцінках, складає більше 30 % за рік. Крім того, деякі крупніші виробники багат шарових керамічних конденсаторів могли задовольняти значну частину своїх потреб в паладії із запасів.

Очікується, що тенденція економії паладію збережеться і в електронній промисловості з подальшим впровадженням паст на основі нікелю у виробництві багат шарових керамічних конденсаторів. Передбачається, що паладій збережеться тільки в керамічних конденсаторах з високими технічними вимогами. У 2001 році сумарний попит на родій знизився більш ніж на 31 % і склав 17,32 т. Автомобільні компанії в США і Японії значно збільшили свої стратегічні запаси родію. Значна частина попиту на родій задовольняється з цих запасів, внаслідок чого попит на новий метал у виробництві автокатализаторів знизився.

Значне зростання попиту на родій відмічене в 2001 році (на 23 %) в хімічній промисловості, де збільшилися продажі родієвих катализаторів для нових заводів, що будуються в ПАР і на Далекому Сході, по виробництву кетоспиртів. У 2001 році сумарний попит на рутеній знизився на 7 % – до 12,72 т, головним чином, з-за різкого падіння споживання у виробництві компонентів електронної апаратури. Падіння споживання рутенію в електроніці на 14 % відображає повсюдний спад в електронній промисловості. Рутеній використовується, в основному, у виробництві безкорпусних резисторів, попит на які падає відповідно до зниження виробництва електронних пристроїв, таких як персональні комп'ютери і мобільні телефони. На використання рутенію також робить вплив тенденція, що продовжується, до мініатюризації. Зниження попиту на безкорпусні резистори частково компенсується збільшенням використання паст для формування резисторів на основі рутенію в гібридних інтегральних схемах.

На відміну від рутенію, споживання іридію залишається стійким: сумарний попит знизився всього на 7 % і склав 3,17 т. Причому зниження попиту в хімічній промисловості врівноважується зростанням попиту в електроніці. В електронній промисловості іридій використовується, головним чином, у вигляді тиглів для ви-

рощування кристалів для різних галузей промисловості. У 2001 році відмічено зростання попиту на тиглі з боку виробників кристалів алюмоіттрієвого гранату, які використовуються в лазерах медичного і технічного призначення. Проте продажі тиглів для вирощування кристалів на основі літію для електронних приладів знижується. Спад ділової активності на ринку мобільних телефонів означає, що продуценти кристалів в даний час володіють виробничою потужністю, що задовольняє попит кінцевих споживачів. У електрохімічному секторі попит на рутеній знизився більш ніж на 13 %, тоді як попит на іридій залишається без змін. Обидва метали входять до складу покриттів електродів, використовуваних у ряді електрохімічних процесів, найважливішим з яких є виробництво хлору і каустичної соди. Падіння попиту на рутеній в даній області є результатом споживання деякими виробниками запасів металу, що зроблені в попередні роки.

Іншим найважливішим споживачем рутенію є хімічна промисловість. Останніми роками великі кількості металу купувалися для виготовлення каталізаторів, використовуваних у виробництві аміаку. Подальших закупівель рутенію для нових заводів по виробництву аміаку не очікується, тому загальний попит на рутеній в хімічній промисловості нижче чим в 2000 р. на 21,5 %. Проте цілий ряд інших спеціалізованих і багатотонажних хімічних процесів продовжують споживання значних кількостей рутенію. Попит на іридій в хімічній промисловості знизився у разі зниження попиту на рутеній-іридійові каталізатори для виробництва оцетової кислоти.

У інших галузях використання очікується рекордне зростання попиту на рутеній, наприклад для виробництва титанових труб для нафтової і газової промисловості. Додавання рутенію в титановий сплав підвищує корозійну стійкість, в результаті цей матеріал все більше застосовується в жорстких умовах експлуатації, як наприклад, при геотермальному і морському бурінні.

1.4 Валютна функція благородних металів

У первісному суспільстві функцію грошей виконували різні товари, часто худоба, що знайшло відповідне відображення на ма-

люнках перших монет, що зображали голову бика. Назва цих монет – таланти, походить від стародавньої Асіро-Вавілонської грошової одиниці, маса якої складала 24,5...25,4 г. До появи монет засобами платежу служили злитки або кільця із золота, срібла і міді, що вело до незручностей в торгових розрахунках. Злитки доводилося зважувати, ділити на дрібніші. Це послужило передумовою для переходу до карбування монет.

Перша золота монета карбувалась в VII ст. до н.е. в Лідії із сплаву, що містить 73 % Au. Трохи пізніше, почали карбувати золоті монети в стародавній Греції. У країнах Середньоземномор'я і на Близькому Сході нарівні із золотими мали обіг срібні монети, що указує на раннє походження біметалізму. Співвідношення цінності між золотом і сріблом було різним залежно від епохи і наявності запасів цих металів. У давньому Єгипті на зорі розвитку цієї держави цінність золота і срібла визначалася відношенням 2,5:1, але незабаром воно змінилося на користь золота. У Месопотамії в VII ст. до н.е. відношення ціни золота до срібла складало 13:1, при Олександрі Македонському в Греції – 10:1.

Першу золоту монету римляни випустили в III ст. до н.е. Саме слово "монета" відбулося від назви римського храму Юнона-Монета, де було організовано перший римський монетний двір. Притока до Риму величезної кількості золота, особливо після завоювання Цезарем Галії в 58 р. до н.е., настільки підвищило вартість срібла по відношенню до золота, що Рим перейшов на золоте звернення. Занепад і розвал римської імперії, зубожіння копалень привели до поступового відходу від золотого обертання до срібного, а потім і до простого натурального обміну. В середні віки найбільші скупчення золота спостерігалися в торгових містах, де відношення золота до срібла складало 10:1. У період з 1493 по 1620 рр. це відношення складало (12...13):1. Із збільшенням притоки срібла з Бразилії цей метал помітно дешевіє і відношення золота до срібла досягає 15,8:1. У період з 1760 по 1810 р. воно декілька зменшується у зв'язку із зниженням здобичі золота.

На початку XIX ст. намічається перехід до золотого стандарту у Великобританії, законодавчо – в кінці XVIII ст., фактично – в 1823 р. У Франції, Німеччині, Росії, Японії і США перехід до мо-

нометалічної грошової системи завершився в останній чверті XIX ст. Вищою формою золотого стандарту був золотомонетний стандарт, що характеризувався вільною циркуляцією у внутрішньому обігу золотих монет і їх вільним карбуванням, яке необмежено розміном на паперові гроші по твердих паритетах, вільним ввезенням і вивозом золота за кордон.

Під час Першої світової війни, що поклала початок світовій кризі, золотий стандарт поступився місцем золотослитковому і золотодевизному стандартам. При золотослитковому стандарті вільне карбування золотої монети припинилося, золото було вилучене з внутрішнього обігу, а розмін паперових грошей на золото допускався в крупних сумах і лише на золоті злитки. При золотодевизному стандарті розмін паперових грошей на золото зовсім не допускався і став можливим лише обмін на іноземну валюту. При цьому золото було остаточно вилучене з приватного сектору і держава перетворилася на єдиного власника національного монетарного золота, що використовувалося тільки для міжнародних грошових операцій. Оновився продаж золота приватним особам в США тільки в січні 1975 р. Тяжкість золотих монет і пов'язані з цим незручності при транспортуванні, поступове стирання монет, витрати в обігу з'явилися об'єктивними причинами переходу на паперові гроші.

Проте вилучення золота з внутрішнього звернення не забезпечувало повного перекачування золота в державний запас. Оскільки право приватної власності на метал збереглося, певна частина золота не потрапила у фонд держави, а залишилася в приватному володінні, утворивши фонди накопичення – тезавраційні фонди. Значне зміцнення економічної потужності, наявність великого золотого запасу зробила американський долар на певному етапі розвитку основною резервною валютою для міжнародних розрахунків. Золото продавалося і купувалося на міжнародних ринках золота за ціною 35 дол. за унцію, встановленою казначейством США у 1934 р. При цьому іноземна валюта могла обмінюватися на долари США, а ті у свою чергу – на золото. Це обставина, а також крупні доларові ін'єкції в економіку Західної Європи в післявоєнні роки, згідно плану Маршалла, привели до великих накопичень валюти США в западно-європейських країнах. В той же час надходження за рахунок

здобичі не могли більше задовольнити попит у золоті внаслідок нерентабельності здобичі при продажі за офіційну ціну, і зростання інфляції, яка знецінювала золото.

В умовах інфляції попит на золото з боку приватних тезавраторів збільшився, що привело до різкого підняття цін на "чорних" і вільних ринках на золото. У перші післявоєнні роки ціна на золото на "чорних" ринках досягла 110 дол. за унцію. Щоб зупинити контрабанду золота або обмежити її масштаби, ряд урядів були вимушені легалізувати приватну торгівлю золотом. Так з'явився в 1948 р. вільний золотий ринок в Парижі, Брюсселі, в 1954 р. – в Лондоні. Золотодобувним країнам був вигідний продаж на вільних ринках, оскільки ціни там вище офіційних. Туди поставлявся нерафінований метал у вигляді пластин, дроту, кілець. Таким чином, формальне монетарне золото не поставлялося. Золоті напівфабрикати з невеликими витратами легко перетворилися на необхідну тезавраторам форму і таким шляхом минули державні сховища.

Підвищений попит на золото з боку тезавраторів тримався на високому рівні до початку 50-х років, а потім з відновленням економіки і стабілізації валютного положення в капіталістичних країнах, с вповільненням інфляційних процесів, зміцнилася довіра до валют, попит на золото знизився. Разом з тим, активізація продажу первинного золота на приватних ринках підвищила рівень пропозиції на метал і привела до перенасичення ринку в 1953 р., коли ринкова ціна порівнялася з офіційною. Таким чином, з середини 60-х рр. ХХ ст. золото виконувало монетарні функції, роль світових грошей або резерв для світових грошей, забезпечувало міждержавні розрахунки. У 1978 р. в світі не залишилася жодної валюти, що має золотий вміст. Золото перестало виконувати монетарні функції. Разом з цим змінилася в державних резервах країн роль запасів золота, яке не використовується для міждержавних розрахунків як грошові кошти. Держави продовжують зберігати свої золоті запаси тому, що золото це 100 %-вий ліквідний товар, який можна у будь-який момент продати за валюту. Це резерв держави для отримання валюти, коли всі інші джерела вичерпані. Разом з використанням золота для переробки у вироби, в значних об'ємах здійснюється тезаврація його злитків.

Частина золота, що потрапляє до приватних рук, призначається не для тезаврації, а є об'єктом спекуляції, у зв'язку з нестійкістю цін на ринку золота.

Останніми роками виникло явище "детезаврації" - реалізації не тільки спекулятивних запасів, але і тезаврованого слиткового золота (при підвищенні цін на нього). За останню чверть століття світова ціна золота пройшла два довготривалі цикли підвищення і пониження. З кінця 60-х і впродовж 70-х рр. минулого століття, якщо не рахувати невеликих затримок, ринкова оцінка металу стрімко йшла вгору, досягнувши в січні 1980 р. максимуму - 850 дол. за унцію. Проте в першій половині 80-х рр. при деяких короткочасних коливаннях світова ціна золота значно знизилася, зпустившись в лютому 1985 р. до мінімальної відмітки – 284 дол. за унцію. Потім, приблизно протягом трьох років, ціна золота помітно піднялася (максимум – 503 дол. був зареєстрований в грудні 1987 р.), після чого наступила тривала смуга поступового зниження до мінімальної відмітки - 260 дол. за унцію в 2000 р.

В процесі демонетизації склався новий механізм торгівлі золотом, який засновано виключно на принципах приватного підприємництва. Вільні від державного втручання міжнародні золоті центри – Лондон, Цюрих, Гонконг, Сінгапур, Токіо, Сідней, Нью-Йорк, Торонто і ін. охоплюють своєю діяльністю всі континенти і регіони планети. Крім того, є декілька десятків локальних ринків, обслуговуючих місцеву клієнтуру. Оснащені новітніми засобами зв'язку і передачі інформації вони утворюють глобальну мережу кругосвітньої і цілодобової торгівлі, що дозволяє будь-якому клієнтові продати або купити метал у будь-який час, в будь-якій формі і незалежно від місця знаходження.

Крім купівлі-продажу "фізичного" металу розгорнена широка біржова торгівля. На золотих біржах США, Японії, Австралії, Бразилії і інших країнах об'єктом операцій служить контракт - юридичне зобов'язання поставити певну кількість золота до обумовленого терміну за ціною, узгодженою у момент операції. Об'єм біржової торгівлі, при якій учасників цікавить не стільки само золото, скільки можливість прибутку на коливаннях ціни, набагато перевершує операції з фізичним металом. Наприклад, щорічна сума операцій

трьох найбільших золотих бірж Нью-Йорку, Чикаго і Токіо, в перерахуванні на чисте золото, коливалася впродовж останнього десятиріччя в межах 25...43 тис. т.

1.5 Застосування благородних металів

1.5.1 Золото

Багатовічно золото використовували для виробництва ювелірних прикрас і монет, а застосування золота для протезування зубів було відоме ще в давньому Єгипті. Використання золота в скляній промисловості почалося з кінця XVII ст., коли було відкрито ефект фарбування золотом скла. Золоту фольгу, а потім покриття гальванічним способом застосовували для золочення куполів храмів. Лише останні п'ятдесят років можна віднести до періоду промислового технічного використання золота в строгому сенсі цього поняття. В даний час найважливішою сферою використання золота залишається виробництво ювелірних виробів, на долю яких доводиться від 40 до 60 % загального споживання.

Основним споживачем золота в промислових цілях є: електронна, телевізійна промисловість, виробництво ЕОМ, військова техніка і космонавтика. Рівень попиту на золото цими галузями промисловості визначаються не стільки коливанням цін на метал, скільки зміною величини внутрішнього валового продукту.

Застосування золота в промисловості ґрунтується на поєднанні трьох його властивостей, які роблять його переважним перед іншими технічними матеріалами. Цими властивостями є електрична провідність, пластичність і перш за все - повна відсутність окислення і потьмяніння поверхневих шарів як при високих, так і при низьких температурах. Саме ця остання властивість виділяє золото серед конкурентоспроможних металів. Завдяки майже абсолютній корозійній стійкості, опір електричного контакту, який виготовлено з золота, наближається до нуля. Тому золото знайшло широке застосування в електронних компонентах. Завдяки високій корозійній стійкості і електропровідності його використовують у вигляді електrolітичного покриття різних контактних з'єднань, при виробницт-

ві друкарських плат, напівпровідникових пристроїв, реле, перемикачів і інших електронних пристосувань.

Зростання ціни золота в кінці 70-х років зумовило економніше його використання. Раціоналізація споживання розвивалася по двох напрямках. По-перше, в тих випадках, де золото не могло бути замінено без погіршення техніко-експлуатаційних характеристик виробів, зменшилася питома витрата металу в результаті скорочення поверхні і товщини покриваючого шару. По-друге, почали застосовувати сплави, що не містять золота (наприклад, олово-свинцеві або паладієві), з схожими фізико-хімічними властивостями. Проте у відповідальних виробках військового і аерокосмічного призначення використано більше золота, чим раніше.

Припої на основі золота, що володіють швидким розтіканням і доброю змочуваністю, високими корозійними властивостями і порівняно невеликою температурою паяння, вважаються кращими для прецизійних робіт не тільки в ювелірній промисловості, але і у вартівій, оптичній, електронній і інших галузях, де існують жорсткі вимоги до якості паяного з'єднання.

Не дивлячись на зменшення кількості золота, що йде на виготовлення ряду виробів електронної промисловості, його загальне споживання цією галуззю росте унаслідок різкого збільшення номенклатури виробів. Відмічено, що для зниження вартості виробів електроніки найбільш ефективно використовувати гальванічний метод нанесення золотих покриттів. Збільшується споживання золота у вигляді паст у військовій промисловості, космонавтиці, при створенні комп'ютерів і комунікаційного телефонного зв'язку. Іншою важливою областю застосування золота в електроніці є мозаїчні структури, що отримуються штампуванням і використовуються в контактних з'єднаннях. Золото має ідеальні властивості для таких з'єднань: не змінюється під дією окислення, адсорбції або полімеризації органічних плівок.

Окрім електронної і електротехнічної галузей золото знаходить все більше застосування в сучасних технологічних процесах при виробництві різноманітних промислових виробів. Зокрема, золото використовується для захисту антен супутників зв'язку, золотосплавні покриття сполучають окремі компоненти в авіаційних і

ракетних двигунах, тонкі плівки золота попереджають заledenіння або запітніння стекол авіаційних ілюмінаторів. Покриття золотом використовують в космічних апаратах для захисту від сонячної радіації, оскільки воно на 98 % відбиває інфрачервоні промені. Деякі деталі космічних кораблів "Апполон" і спорядження космонавтів були з цією метою покриті золотом.

Оскільки висока відбивна здатність золота поєднується з малою випромінюючою здатністю, золото використовують в тих випадках, коли важливо уникнути випромінювання, наприклад, в соплах реактивних двигунів і паливних елементів в космонавтиці. Золото застосовують для металізації шибок будівель. Тонка плівка (0,13 мкм) відбиває інфрачервоне випромінювання і в приміщенні стає значно прохолодніше. Якщо через таке скло пропустити струм, то воно буде мати протитуманні властивості. Оглядові стекла судів, електровозів і так далі, що покриті золотом, ефективні у будь-який час року. У вимірювальній техніці для контролю температури і особливо для вимірювань низьких температур використовують сплави золота з кобальтом або хромом. У хімічній промисловості золото головним чином використовують для плакування сталевих труб, призначених для транспортування агресивних речовин.

Золотоплатинові сплави можуть замінювати платинородійові сплави при виготовленні фільср у виробництві штучного шовку. Золоті сплави застосовують у виробництві годинникових корпусів і пір'я для авторучок.

У медицині використовують не тільки зубопротезні золоті сплави, але і медичні препарати, що містять золото. Лікування препаратами золота відоме з давніх часів. Вони успішно використовувалися як серцеві засоби, як ліки від лихоманки, туберкульозу, неприємності, венерологічних захворювань, а також для підвищення життєвого тонусу людини. В даний час з'єднання золота успішно використовуються для лікування вовчаку, псоріазу і др.

Радіоактивні ізотопи золота знайшли застосування в медицині для діагностики і терапії різних захворювань, зокрема злоякісних пухлин, а також для досліджень обмінних процесів і функціонального стану фізіологічних систем. Для лікувальної мети використовують металеве золото з питомою активністю 30...50 мкюри/г і пре-

парати колоїдного золота з питомою активністю 15...30 мкюри/г. Радіоколоїди золота фізіологічно інертні: не беруть участь в обміні речовин і не токсичні. Використання ізотопів золота для лікування злоякісних пухлин засноване на їх здатності давати радіоактивне випромінювання при малому (2,7 діб) часі напіврозпаду. Ізотоп ¹⁹⁸Au широко застосовують при дослідженні процесів дифузії у металах. Радіоактивне металеве золото використовують у фізичній хімії для вивчення процесів хімічної і фізичної адсорбції і визначення розчинності різних хімічних сполук. За допомогою мічених атомів встановлюють достовірність антикварних предметів без руйнування.

Різноманітні області художньо-декоративного застосування золота. Воно використовується для золочення прикрас і фурнітури для одягу, годинників і годинникових деталей, оправ окулярів, контейнерів для змісту косметики, запальничок, столових приладів, розпису фарфорового і скляного посуду, різних пристосувань, предметів культу і обстановки з золота і його сплавів або покритих позолотою, золочення архітектурно-декоративних деталей, вишивки золотими нитками, тиснення шкіри, в письмовому приладді і так далі.

1.5.2 Срібло

Використання срібла в ювелірній справі відоме, також як і золото, з якнайдавніших часів. При цьому, крім прикрас, срібло традиційно використовувалося і використовується зараз для отримання всіляких судин, ваз, столового посуду і предметів колекціонування. Основна галузь промислового використання срібла - виробництво кино- і фотоматеріалів. У 1998 р. з 11 тис. т. срібла, що витрачено на промислові потреби, 5,8 тис. т (53 %) було витрачено на виробництво плівки (кіно-, фото-, рентгенівська, металографія, літографія). Разом з тим, вдосконалення існуючих методів може зробити значний вплив на скорочення витрат срібла при виробництві фотоматеріалів. Зокрема, витрати можуть знизитися в результаті використання електронних способів обробки фотознімків. Можливо, що аналогічне скорочення витрат срібла відбудеться в медицині

і поліграфії. Не дивлячись на технічний прогрес, в ХХ ст. споживання срібла довгий час відставало від виробництва. У 30-х роках витрати на промислові потреби склали тільки 1/4 світового виробництва. Напередодні Другої світової війни були розроблені нові технічні засоби, з'явилися нові галузі техніки і види зброї. Так, розвиток ракетної техніки, підводного флоту, торпед, керованих снарядів зажадало використання нових малогабаритних джерел струму, що володіють високими розрядними характеристиками. Було освоєно промислове виробництво срібно-цинкових акумуляторів, а пізніше срібно-кадмієвих, а також первинних джерел струму. У США на період Другої світової війни, зважаючи на дефіцитність міді, мідні струмопровідні шини на електролітних заводах були замінені срібними.

Іншою найважливішою галуззю є електротехніка, а також електроніка і радіотехніка і пов'язані з ними галузі, де електричні властивості срібла зумовили йому широке використання як матеріалу для виготовлення контактів і провідників. У поєднанні з епоксидними і поліамідними смолами срібло застосовується для отримання електропровідних склеювальних речовин. Велике зростання відмічене у виробництві срібло-паладієвих керамічних конденсаторів. Велика кількість срібла йде на виготовлення припоїв для паяння різних металів і сплавів. Срібні припої утворюють міцні і пластичні спаї, стійкі до ударів і вібрацій. З'єднання, що паяються цими припоями, не втрачають міцності при низьких температурах. З'єднання, що паяються спеціальними жароміцними припоями, можуть працювати до 500 °С. Висока стійкість до окислення забезпечила срібним припоям широке застосування в авіаційній і космічній промисловості, а хороша електропровідність - в електротехніці. Існування набору припоїв з різними температурами плавлення дозволяє використовувати їх для ступінчастого паяння. В області жароміцних припоїв конкуренцію складають припої на основі нікелю і паладію, а в області середніх температур - припої на основі міді. Останніми роками відносна витрата срібла на припої дещо знизилася, але загальний об'єм споживання в цій області залишається достатньо високим. Тільки на одному автомобільному заводі "Рено" щорічно витрачається до 100 т припоїв, що містять 30...40 % срібла.

Каталітичні властивості срібла знайшли застосування в сучасній хімії при отриманні ряду речовин, а його хімічні властивості зумовили використання цього металу при виробництві судин для зберігання агресивних рідин.

Поширена галузь застосування срібла для технічних цілей - дзеркала. До середини XIX ст. їх виготовляли шляхом нанесення на скло шару, що відображає, з олов'яної амальгами. Не говорячи вже про шкідливість таких виробів для здоров'я, якість ртутних дзеркал набагато поступалася срібним.

Спосіб сріблення скла був відкритий в 1846 р., а склади розчинів, придатні для масового виробництва дзеркал, були розроблені в 1856 р. французом Птіжаном і німцем Лібіхом. У основі способу - відновлення металевого срібла з його аміачного розчину глюкозою або формаліном. Сучасні способи нанесення срібла на різні основи - металізація і катодне розпилювання. Слід зазначити, що висока відбивна здатність дзеркал широко використовується в мікроскопах, фотометрії і інших різних оптичних приладах. Висока відбивна здатність срібла, нанесеного на скло, використовується і для покриття побутових пристроїв (наприклад термосів), ялинкових прикрас і ін. Широко використовується срібло і для отримання забарвлених стекол в сигнальних пристроях і як світлофільтри.

Ізотопи ^{108}Ag і ^{110}Ag використовують при визначенні вміста срібла в рудах і мінералах, свинці, вісмуті, сульфіді цинку. Метастабільний ізотоп ^{110}Ag використовують в аніонному аналізі. За допомогою ^{111}Ag вивчають метаболізм срібла в людському організмі. Хімічні сполуки срібла використовують у виробництві джерел струму, фотоматеріалів, струмопровідних покриттів, а також в медицині, в органічному синтезі (нітрит і карбонат), Перхлорат срібла використовують як каталізатор в органічній хімії і реакціях окислення. Льодоутворюючі аерозолі – ефективний засіб штучної кристалізації хмар, що переохолоджували, і туманів. Встановлено, що ефективність льодоутворення підвищується при використанні хімічних сполук з параметрами решіток, близькими до параметрів решіток льоду. Лід має гексагональну решітку з параметрами $a=0,451$ нм та $b=0,745$ нм; йодисте срібло, що має гексагональну решітку з параметрами $a=0,458$ нм і $b=0,749$ нм, є найбільш близьким з відо-

мих з'єднань до параметрів льоду і протягом багатьох років ефективно використовується для створення штучних снігопадів в безсніжну зиму. Коли частинки йодистого срібла потрапляють в хмару, відбувається хімічна реакція, в результаті якої волога, що міститься в хмарі, замерзає і випадає на землю у вигляді снігу або дощу. Температурний поріг льодоутворення йодистого срібла складає 4 ± 1 °C; залежно від температури хмари 1 г йодистого срібла здатний утворювати до 10^{16} крижаних кристалів.

Твердофазні халькогеніди срібла застосовують в техніці в самих різних цілях. Сульфід срібла використовують для виготовлення фотоелементів і фотоопорів, а також для термисторів, властивості яких базуються на зміні електроопору при $\alpha \rightarrow \beta$ перетворенні. Сульфід срібла можна застосовувати для перемикання термісторів з низькоомного у високоомний стан при напруженості електричного поля 1 В/м.

1.5.3 Метали платинової групи (МПП)

Платина, як ювелірний метал, була популярна у ювелірів перед Другою світовою війною; під час війни її вилучили з ювелірного ринку, як стратегічний матеріал. Повернення до використання платини, як ювелірного металу, ускладнювалося тим, що споживач мало знав про неї. Крім рідкості, гідністю платини з погляду ювелірної справи є її велика твердість в порівнянні із золотом і сріблом, що є важливим при виготовленні оправ. Для поліпшення параметрів металообробки платину зазвичай сплавляють з іншими МПП - паладієм, родієм і іридієм. Європейські стандарти передбачають мінімальний вміст платини в ювелірному сплаві 95 %, в Японії, де використовуються сплави платини з паладієм, її вміст повинен складати 80 % і більше. Застосування МПП у виробництві скла засновано на використанні їх високої температури плавлення і стійкості до дії розплаву. У виробництві склоплавильних апаратів для високоякісних і оптичних стекол використовується платина, сплави платини з паладієм або родієм, а також платинові покриття на молибдені і інших тугоплавких металах. У виробництві скловолокна платина використовується в дисперсно-зміцненій формі або у ви-

гляді сплаву з родієм. У хімічній промисловості платина (і інші МПГ) широко використовуються як каталізатор, а також в лабораторному і промислового устаткуванні (тиглі, чашки для спалювання, термопари, фільтри і ін.). З платини виготовляють електроди, що використовуються при отриманні пероксиду водню і при електролізі тіосечових елюатів. Головною областю застосування платинових каталізаторів є виробництво азотної кислоти. Платину в сплаві з родієм витягають в тонкий дріт, з якого виготовляють сітку. Сітки встановлюють в реакційні ємності, де проходить каталітичне окислення. Для скорочення втрат на виході газового потоку встановлюють паладієві сітки, які утримують 70 % платини, що відноситься з газами. Іншими галузями застосування є реформінг нафти для отримання палива з високим октановим числом, виробництво ароматичних речовин, отримання синильної і сірчаної кислот. Каталізатори на основі МПГ використовують також в процесі реформінга природного газу, у виробництві дизельного палива і синтезі аміаку.

З 1976 р. на автомобілях, що випускаються в США (потім в Канаді, Японії, Західній Європі), встановлюють патрони (конвертери) з каталізаторами, сприяючими зниженню концентрації оксиду вуглецю і вуглеводнів у вихлопних газах. Основою каталізаторів є пористі гранули з Al_2O_3 діаметром 3 мм або пресовані моноліти, з алюмосиліката (кордієрит), що мають паралельні канали. Основу покривають колоїдною суспенсією Al_2O_3 , отримуючи величину питомої поверхні - $2000 \text{ м}^2/\text{м}^3$, після цього проводять обприскування розчинами солей платини і паладію (іноді родію), висушування і прожарення (для відновлення платинових металів). Потім основу з нанесеним каталізатором вставляють в патрон з нержавіючої сталі. Середній вміст в патроні, г: каталізатор з гранулами з Al_2O_3 : Pt – 0,891, Pd – 0,297; каталізатор "моноліт": Pt – 0,800; Pd – 0,300. У США, де існує величезний парк автомобілів і, отже, високий рівень забруднення навколишнього середовища, норми шкідливих викидів поступово посилювалися протягом останніх 20 років, і цей процес, поза сумнівом, продовжуватиметься в майбутньому. У США вже прийнято законодавство, що передбачає значне зниження викидів, а протягом наступних п'яти років будуть навіть введені в експлуата-

цію автомобілі з нульовим рівнем шкідливих викидів. Посилювання норм шкідливих викидів автотранспорту в різних країнах світу підтримуватиме попит на метали платинової групи у виробництві автомобільних каталітичних нейтралізаторів. Це також сприятиме, принаймні, в найближчі десять років, зростанню споживання металів платинової групи. Останніми роками значно збільшився попит на паладій у виробництві автокаталізаторів: у законодавчих актах зарубіжних країн строго регламентуються норми по залишках вуглеводневого палива, які вельми ефективно уловлюються нейтралізаторами на основі каталізаторів з паладію.

Перші каталізатори виготовлялися на основі платини і родію, але в останні десять років все більшого поширення в світі набувають паладієві і паладій-родійові системи. Причини полягають в економічних і технічних перевагах останніх. Для цих каталізаторів була потрібна висока витрата паладію, але вони проявляли вищу активність по відношенню до вуглеводнів при прогріванні і при нижчих температурах в порівнянні із звичайними каталізаторами Pt-Rh. Крім того, вища термостійкість паладієвих автокаталізаторів дозволяє розміщувати їх по місцю щільних з'єднань. Таке поєднання кращого функціонування каталізатора при низькій температурі з оптимізованими властивостями носія каталізатора при атестації транспортних засобів може привести до подальшого скорочення шкідливих викидів.

Останніми роками з'явилися плани випуску паливних комірок на основі платино-вуглецевих каталізаторів. Принцип, що використано при конструюванні паливних комірок, відомо вже більше 150 років і засновано на отриманні електричного струму в результаті реакції між газоподібним киснем і воднем з утворенням води (процес зворотній хімічному розкладанню води при пропусканні електричного струму). На основі цього принципу в США створено паливні комірки для отримання електроенергії на борту космічних кораблів. Витрата платини рівна приблизно 4 кг на один мегават потужності електростанції, при цьому платиновий каталізатор необхідно оновлювати кожні 5 років. На космічному кораблі "Аполло" знаходилося 3 паливні комірки з платино-золотими каталізаторами потужністю 12,5 кВт і вартістю близько 2 млн. дол. кожен. Комірки

також використовувалися для постачання води космонавтам. Подальший розвиток ця ідея отримала в Японії, де створена промислова електростанція вартістю близько 1,5 тис. дол. на 1 кВт/рік. настановної потужності (аналогічні витрати на звичайних електростанціях складають приблизно 1 тис. дол. США). Наголошується, що роботи по вдосконаленню цього способу отримання електроенергії ведуть в США і Італії.

Платину використовують в електродах при генеруванні магнітної гідродинамічної енергії, для імпрегнування сталі при виробництві лопаток для газових турбін, а також як могутні постійні магніти (у сплаві з кобальтом). Платина використовується як профілактичний і терапевтичний засіб як в лікуванні людей, так і у ветеринарії. Одне із з'єднань платини - цис-платина(II) використовується як традиційний засіб для лікування раку сечостатевої системи. Ще одна область застосування платини - виробництво мініатюрних пристроїв, стимулюючих серцеву діяльність. Платина в даному випадку зводить до мінімуму опір організму до імплантації приладу.

Паладій (разом з платиною) широко використовується в ювелірній промисловості і (разом з платиною і родієм) - при виробництві автомобільних каталізаторів. Паладієві каталізatori застосовують при синтезі великої кількості хімічних речовин, зокрема пероксида водню і капролактаму, що є сировиною для отримання поліамідних смол. У електротехніці, завдяки корозійній стійкості, паладій використовують для виробництва контактів, сенсорів і реле. Основне споживання паладію в електроніці - виробництво "товсто-плівкових" гібридних інтегральних схем. "Товста плівка" є суспензією з скла і металу, відкладена на підкладці. У отриманні "товстих плівок" використовуються також значні кількості рутенію. У інтегральних схемах з паладію роблять струмопровідні доріжки і конденсатори, а з рутенію - резистори. На їх використанні засновано практично все виробництво сучасних систем телекомунікації і цифрових дисплеїв. МПГ, особливо паладій, мають властивість абсорбувати великі кількості водню (що перевищують власний об'єм металу до 800 разів) при кімнатній температурі. На цій властивості заснована технологія дифузійного очищення водню. Декілька десятків тонн паладію витрачається щорічно у сфері стоматології.

Іридій – один з найдорожчих металів платинової групи - часто використовують як зміцнюючий елемент в сплавах з платиною і паладієм. Основні області застосування іридію: виготовлення тиглів для вирощування монокристалів на основі сплавів ітрій-алюміній, гадоліній-галій і ін. (близько 40 % загального споживання); покриття електродів в процесах отримання хлору і їдкого натру; платино-іридійові сплави для електричних контактів в авіаційних двигунах і каталізаторах; іридієво-родієві термопари; виготовлення інструментів для операцій на серці; ювелірна промисловість; лазерна техніка; медицина (для лікування онкологічних захворювань). Вторинний іридій витягують в основному з лому тиглів і відпрацьованих каталізаторів нафтохімічної промисловості.

Основним промисловим споживачем **родію** є автомобільна промисловість: у США в цій області використовується близько 75 % всього об'єму споживання даного металу. У решті областей промислового використання родію - виробництва скла, сплавів для зубного протезування і ювелірних виробів, хімії, нафтохімії - намагаються використовувати замітники, зокрема рутеній. Основними джерелами вторинного родію є відходи виробництва азотної кислоти і оптичних стекол, дистиляційні відходи оксисинтезу, вживані каталізатори, прилади фізичних електровимірювань, а також кінцеві продукти розпаду урану-235 ядерних енергетичних установок. Основні області використання рутенію - резистори в тонкоплівчатих електронних схемах, матеріал для покриття вакуумної апаратури і електричних контактів, каталізатор в паливних елементах і при виробництві аміаку, карбонільних з'єднань, хлору, їдкого натру.

Осмій використовується як каталізатор, присадка до сплавів, що вживають для підвищення твердості електричних контактів, а також як медпрепарат при лікуванні артрити.

Контрольні питання до глави 1

1. Які метали входять у групу благородних?
2. Світовий рівень здобичі золота, срібла та металів платинової групи?
3. Основне джерело здобичі благородних металів у XX віці?
4. Якими способами здійснюється процес амальгамування?
5. Застосування благородних металів?
6. Валютна функція благородних металів?

2 ВЛАСТИВОСТІ І СПЛАВИ БЛАГОРОДНИХ МЕТАЛІВ

По електронній будові всі благородні метали відносяться до d-металів, і спільність їх електронної структури полягає в наявності вільного f-рівню. Благородні метали знаходяться в 5 і 6 довгих періодах Періодичної системи та значно відрізняються від своїх гомологів d-металів 4 періоду (Fe, Co, Ni, Cu), які легко утворюють прості іони, значно активніші в хімічному відношенні і так далі. Ця відмінність є наслідком ефекту лантаноїдного стиснення, у зв'язку з чим перехідний елемент 5 періоду має набагато більшу схожість з розташованим під ним елементом 6 періоду, чим з гомологом 4 періоду. Виняток становить срібло, яке не розділене подібним ефектом з міддю і проявляє велику схожість з нею і паладієм. Найбільша схожість проявлена у гомологів 5 і 6 періодів, які розташовані ближче до лантану: так у Ag-Au і Ru-Os воно максимальне, у Pd-Pt - мінімальне. По конфігурації електронів найбільше близькі між собою Ag ($4d^{10} 5s^1$) і Au ($5d^{10} 6s^1$), а також Ru ($4d^7 5s^1$), Rh ($4d^8 5s^1$); Ir ($5d^7 6s^2$), Os ($5d^6 6s^2$). Ближче до Au і Ag стоїть Pd - $4d^{10}$, у якого також повністю добудовано d-рівень. Відомо, що стиснення атомів благородних металів приводить до переходу електрона $s \rightarrow d$. d-електрони істотно змінюють величину енергії зв'язку, і чим більше їх бере участь в утворенні зв'язку, тим стійкіше метали і їх з'єднання. Елементи із заповненими d-рівнями (Ag, Au, Pd) відрізняються найменшими теплотами атомізації (68,4; 87,3; 91 відповідно) в порівнянні з Os - 187; Ru, Ir - 155; Pt - 135; Rh - 133. Те ж саме можна сказати про температури плавлення і точки кипіння елементів. Вони найменші у Ag і Au і максимальні у Os, Ir, Ru.

2.1 Фізичні властивості золота і срібла

Золото має гранецентровану кубічну решітку і не зазнає алотропічних перетворень. Енергія кристалічної решітки рівна $345 \cdot 10^{-6}$ Дж, мінімальна міжатомна відстань при 20 °C – 0,2884 нм.

Рентгенографічні вимірювання щільності при кімнатній температурі дали значення 19,299 г/см³. Нижче приведена щільність розплавленого золота:

t, °C	1064 (ТВ)	1064(ж)	1100	1200	1300
г/см ³	18,474	17,361	17,221	17,099	16,95

Деякі фізичні властивості золота і срібла приведені в табл.2.1.

Таблиця 2.1 – Найважливіші фізичні властивості золота і срібла

Властивість	Au	Ag
Атомний номер	79	47
Атомна маса	196,967	107,868
Щільність (при 20 °C), г/см ³	19,32	10,49
Тип кристалічної решітки	Гранецентрована кубічна	
Постійна кристалічної решітки, нм	0,40786	0,40862
Атомний радіус, нм	0,144	0,144
Температура плавлення, °C	1064,4	960,5
Температура кипіння, °C	2880	2200
Теплоємність (при 25 °C), Дж/(моль·K)	25,2	25,4
Теплота плавлення, кДж/моль	12,5	11,3
Теплота випаровування, кДж/моль	368	285
Теплопровідність (при 25°C), Вт/(м·K)	315	433
Питомий електроопір (при 25°C), мкОм·см	2,42	1,61
Твердість по Моосу (алмаз=10)	2,5	2,7

Рівняння температурної залежності тиску пари для твердого стану (298...1337 K):

$$\lg P = 3,94 - 19820/T - 0,306 \lg T - 0,1610^{-3} T, \text{ ГПа};$$

для рідкого стану (1337...3150 K):

$$\lg P = (10,710...17866)/T, \text{ Па}$$

При плавленні золота в струмі водню протягом 25 хв. втрати його при 1250, 1300, 1350 і 1400 °C складають 0,055; 0,090; 0,105 і 0,250%, відповідно, а при плавленні на повітрі протягом 1 години при 1075, 1125 і 1250 °C – 0,009; 0,10 і 0,26 %, відповідно. Летючість золота в сплавах, що містять 95 % Au, залежить від другого компоненту сплаву і при 1100 °C може коливатися від 0,012 (чисте золото) до 0,3...0,4 % (у присутності 5 % Fe). Золото кристалізується у вигляді кристалів подовженої або октаедричної форми. При твердінні після плавки кристали золота виглядають неправильними багатокутниками. Чим повільніше йде охолодження, тим більше розміри кристалів. При відпалі або повільному охолодженні

утворюються кристали з прямими ребрами. Золото відрізняється високою пластичністю - його можна прокатати у фольгу завтовшки $(0,2...1) \cdot 10^{-4}$ мм, яка просвічує темнозеленим кольором (сусальне золото). З одного граму золота можна витягнути нитку завдовжки більше 3км, що використовується при шитті золотом. Для золота відомі ізотопи з масовими числами 183...201, проте стабільний тільки ізотоп ^{197}Au .

Срібло має гранецентровану кубічну кристалічну решітку. На вигляд срібло - метал білого кольору, дуже пластичний і легко полірується. Зі всіх металів срібло має найвищу відбивну здатність, рівну в оранжево-червоній частині спектру 95 %. Іонний радіус срібла (Ag^+) складає 0,113нм. Точка плавлення срібла залежить від складу і тиску навколишнього середовища, особливо від тиску кисню, із збільшенням якого вона значно знижується;

P_{O_2} , МПа	0,02	0,01	0,3	1,0	3,0	10,0	14,7
$T_{\text{пл.}}$, °С	960	937	925	887	845	766	736

За звичайних умов температура плавлення срібла складає 960,8 °С, в технічній літературі частіше зустрічається значення 960,5 °С. Деякі відмінності в температурі плавлення срібла пояснюються високою розчинністю в нім кисню, що робить найбільше значний вплив на експериментальні данні. Температура кипіння срібла 2163 °С. Летючість срібла вище за температуру плавлення досить значна, особливо в окислювальній атмосфері. При плавці без вакууму втрачається до 0,01...0,02 % Ag. У атмосфері інертних газів швидкість випаровування срібла менше і, залежно від тиску інертного газу p (Па), вона описується формулою: $v/v^\circ = (1 + 0,012p)^{-1}$, де v° - швидкість випаровування у вакуумі; v – швидкість випаровування в інертній атмосфері. Парціальний тиск пари срібла залежно від температури наступний:

t , °С	527	615	751	818
p , Па	$1,33 \cdot 10^{-7}$	$1,33 \cdot 10^{-5}$	$1,33 \cdot 10^{-3}$	$1,33 \cdot 10^{-1}$
t , °С	1163	1543	1870	2212
p , Па	13,3	133,0	$1,33 \cdot 10^2$	$1,33 \cdot 10^3$

Срібло - найбільш електропровідний і теплопровідний метал. При 20 °С його електропровідність на 8 %, а теплопровідність на 6

% вища, ніж у міді. Електропровідність срібла залежить від чистоти металу і технології його виготовлення. Срібло здатне в розплавленому стані розчинити до 20 об'ємів кисню, що необхідно враховувати, не допускаючи різкого охолодження розплаву. Срібло представляє природну суміш двох стійких ізотопів з масовими числами 107 і 109, штучно отримано радіоактивні ізотопи срібла з масовими числами від 102 до 117.

2.2 Сплави золота і срібла

Сплави золота з сріблом, міддю, платиною, паладієм і іншими металами є твердими розчинами (атомарні суміші). Здатність ряду металів утворювати сплави із золотом пояснюється перше за все тим, що їх атомні радіуси близькі атомному радіусу золота. При нагріванні до температури, декілька меншої температури плавлення, золото може зварюватися, як залізо. Тонкорозпиленні частинки золота при нагріванні агломеруються (зпікаються) в крупніші утворення. Золотий пил можна змусити зварюватися і при нижчій температурі, але для цього необхідно тримати підвищений тиск. Сплав золота з іншими металами не тільки знижує температуру їх плавлення, але і змінює механічні властивості самого золота. Зокрема, срібло і мідь різко підвищують його твердість, і цим широко користуються в ювелірній промисловості, миш'як, свинець, платина, кадмій, вісмут, телур додають золоту крихкість. Особливо характерним в цьому відношенні є свинець. Сплав, що містить 1%свинцю, при ударі розлітається на шматки; при вмісті свинцю в сплаві 0,01% ковка чистого золота майже повністю паралізується.

Самородне золото, що має, як правило, приміси срібла і міді, істотно відрізняється за властивостями від сплавів з цими ж металами, отриманими штучно. Приготовані по певній рецептурі сплави мають однорідну структуру, яка утворюється при твердінні розплаву. Самородне золото утворилося в результаті кристалізації з водних розчинів і має неоднорідну структуру. Сплав Au-Ag (рис.2.1). З-за близькості параметрів кристалічних решіток сплав утворює безперервний ряд твердих розчинів. Колір сплавів міняється від зеленувато-жовтого(20...40 % Ag) до білого(60...70 % Ag), причому

сплави з високим вмістом срібла блякнуть з часом. Із сплавів з високим вмістом золота отримують фольгу завтовшки $(1,0 \dots 1,25) \cdot 10^{-4}$ мм.

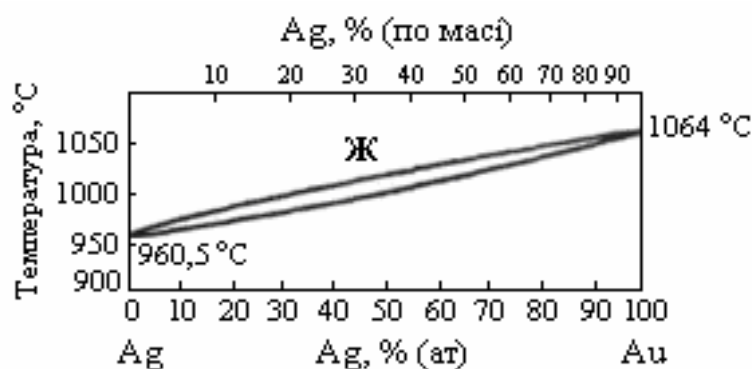


Рисунок 2.1 – Діаграма стану Ag-Au

Сплав Au-Cu (рис.2.2). З міддю золото дає також безперервний ряд твердих розчинів. З пониженням температури твердий розчин переходить в три хімічні сполуки (AuCu_3 , AuCu , Au_3Cu). Ці сплави мають червонувато-жовтий колір, твердіші і менше пластичні, ніж золото.

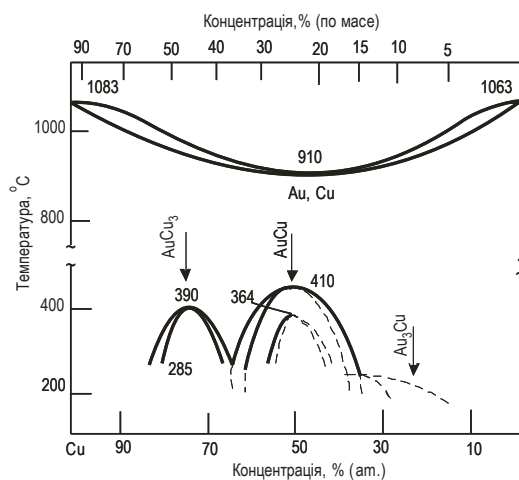


Рисунок 2.2 – Діаграма стану сплавів Cu-Au

На практиці мідь вводять до складу лігатури монетних і ювелірних сплавів для підвищення механічних властивостей виробів і підвищення їх зносу, сплав $\text{Au} + 20\% \text{ Cu}$ використовують для відповідального паяння. Система цікава тим, що при повільному відпалі (нижче 450 °C) сплави Cu, що містять Au, тверді і крихкі, а при гарті м'які і пластичні. Процес зворотний тому, який відбувається у разі сталей.

Сплав Au-Rh (рис.2.3). Компоненти мають обмежену розчинність в рідкому стані при температурі вище 1885 °С. Розчинність Rh в Au 1,5 % ат.

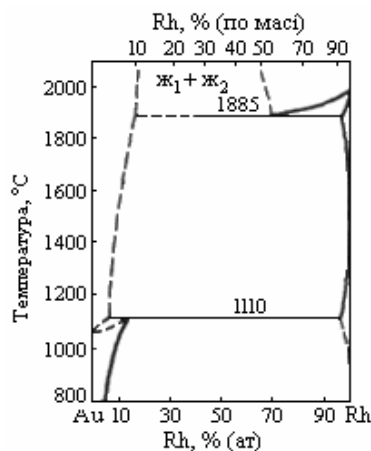


Рисунок 2.3 – Діаграма стану системи Au-Rh

Сплав Au-Ir, Os. Os практично не розчиняється в Au, Ir обмежене розчиняється в рідкому стані. У твердому стані розчинність іридію менше 0,1 % ат.

Au-Pd. Система утворює безперервний ряд твердих розчинів, як і в рідкому, так і в твердому станах (рис.2.4). Всі сплави системи пластичні і легко оброблюються. Сплави, що містять більше 20 % (по масі) Au, нерозчинні в азотній кислоті.

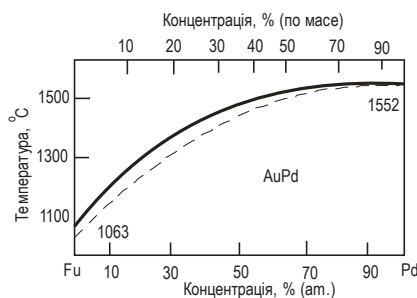


Рисунок 2.4 – Діаграма стану системи Au-Pd

Au-Pt (рис.2.5). Система утворює безперервний ряд твердих розчинів з розривом розчинності в твердому стані, Такий характер взаємодії визначає сильну залежність фізико-механічних властивостей від режиму термообробки і нестабільність властивостей сплавів з 35...75 % Pt унаслідок високої температури розпаду твердого розчину. Додаток 0,5 % Rh розширює двофазну область діаграми

Au-Pt, перетворюючи її в перитектичну. При цьому значно підвищуються механічні властивості сплавів.

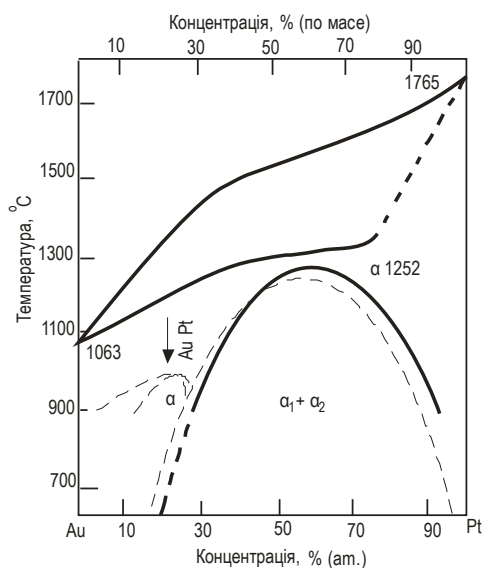


Рисунок 2.5 – Діаграма стану системи Au-Pt

Au-Ru. На підставі досліджень металографії, диференціального термічного аналізу побудована частина діаграми стану, що багата Au (рис.2.6). Розрив розчинності починається при вмісті близько 1 % Ru. Гранична розчинність Ru в Au менше 1 %.

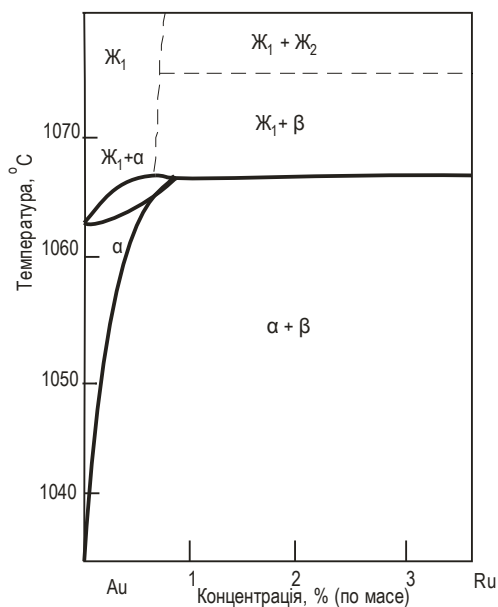


Рисунок 2.6 – Діаграма стану системи Au-Ru

Ag-Cu. Діаграма стану (рис.2.7) має два тверді розчини з обмеженою розчинністю на основі Ag і Cu і евтектику (78 % Ag) з температурою плавлення 779 °C.

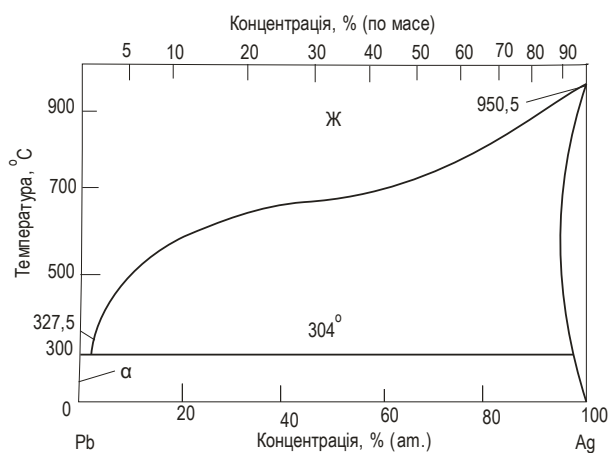


Рисунок 2.7 – Діаграма стану системи Ag-Cu

Розчинність в твердому стані сильно залежить від температури. Максимальна розчинність Cu в Ag - 8,8 %, Ag в Cu – 8 %; при кімнатній температурі 0,1 і 0,06 %, відповідно. Сплав евтектичного складу застосовують як припій.

Ag-Pb. У рідкому стані ці елементи змішуються в будь-яких співвідношеннях (рис.2.8).

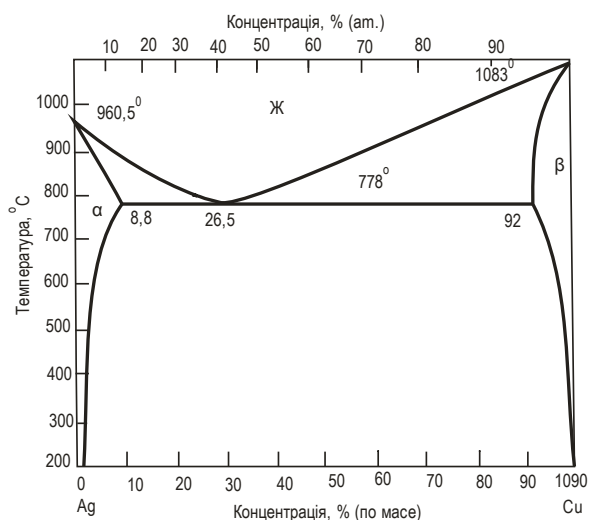


Рисунок 2.8 – Діаграма стану системи Ag-Pb

Максимальна розчинність свинцю в сріблі в твердому стані складає 4 % (по масі). Срібло і свинець утворюють евтектику при 304 °C і вмісті свинцю 97,6 % (по масі).

Ag-Zn. Діаграма стану приведена на рис.2.9. Температура чотирьох перитектичних реакцій складає 710, 661, 631 і 431 °C. Розчинність цинку в твердому сріблі максимальна при ~ 300 °C і складає 40,2 % ат. (29,0 % по масі).

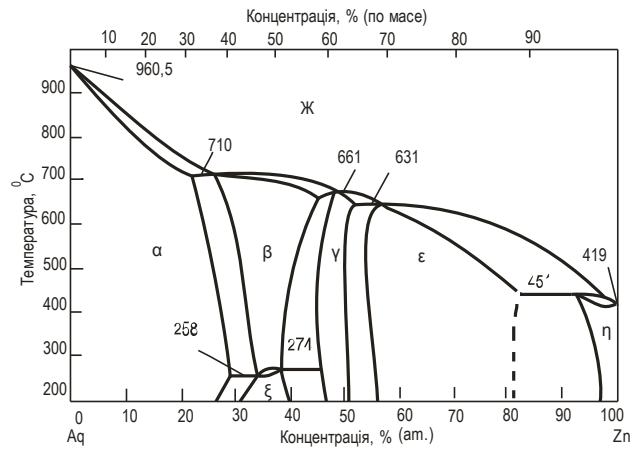


Рисунок 2.9 – Діаграма стану системи Ag-Zn

При температурі нижче 258 °С розчинність цинку в сріблі значно зменшується. Розчинність срібла в цинку зменшується від 5 % ат. при 431 °С до 1 % ат. при 150 °С.

2.3 Ювелірні сплави золота і срібла

Оскільки в системі Ag-Au спостерігається повна взаємна розчинність, то фазовий склад потрійного сплаву залежить в основному від третього компонента.

Ag-Au-Cu. Діаграма стану показана на рис.2.10. Поверхня ліквідусу має сідловину між евтектикою Ag-Cu і мінімумом (889 °С) на стороні Au-Cu. Широкий температурний інтервал поверхні ліквідусу дозволяє використовувати дану систему для отримання різноманітних припоїв і сплавів кольорового ювелірного золота.

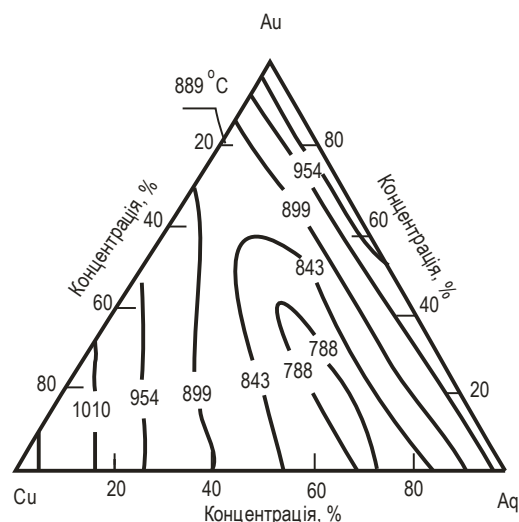


Рисунок 2.10 – Ізотерми ліквідусу системи Ag-Au-Cu залежно від складу.

Для обручок розроблені сплави системи Ag-Au-Cu з великим вмістом срібла. Сплави володіють високим опірм окисленню і хорошою технологічністю. Склад (%) і колір сплавів приведені в табл. 2.2.:

Таблиця 2.2 – Склад і колір сплавів системи Ag-Au-Cu

Колір	Ag	Au	Zn	Cu, Ni
Жовтий	45...47	25...30	1...3,5	18...20 Cu
Білий	45...47	25...30	2...3	18...25 (Cu+Ni), Cu:Ni=3:1
Жовтий	45...47	25...30	0,5	3...25 Cu
Білий	57...71	25...30	0...2	3...5 Cu

Склади сплавів золота, що вживані в російській ювелірній промисловості приведені в табл. 2.3 і 2.4.

Сплави золота 958 проби мають найбільше високу хімічну стійкість, але з-за низьких механічних властивостей використовуються тільки для виготовлення обручальних кілець.

Сплави 750 проби хімічно стійкі проти дії сильних кислот. Механічні і технологічні характеристики сплавів типу ЗлСрМ750-150 задовольняють всім вимогам ювелірного виробництва. Застосовуються для виготовлення індивідуальних ювелірних виробів з коштовними каменями.

Сплави 585 проби - матеріал масових ювелірних виробів. По хімічній стійкості вони відносяться до групи розчинних в мінеральних кислотах сплавів.

За механічними і технологічними характеристиками сплав ЗлСрМ585 задовольняє вимогам ювелірного виробництва на всіх операціях, застосовується для виготовлення всіх видів ювелірних виробів. Механічні властивості цього сплаву вважаються еталонними для оцінки всіх матеріалів, що вживаються в ювелірному виробництві.

Таблиця 2.3 Ливарні сплави білого золота

Марка сплаву	Вміст, % (по масі)				
	Au	Cu	Ni	Zn	інші
ЗлМНЦ750-15-7,5	75,0	15,0	7,5	2,5	–
ЗлМНЦ750-12,5-10	75,0	12,5	10,0	Ост.	0,03 Re
ЗлМНЦ585-25-12,5	58,3	25,0	12,5	4,2	–
ЗлМНЦ585-16-17	58,3	16,2	17,0	8,5	–
ЗлМНЦ585-22-15	58,3	22,0	14,7	4,8	0,2 Mn

Сплави золота 375 проби відносяться до сплавів, які блякнуть на повітрі, що обмежує їх застосування.

Таблиця 2.4 Російські ювелірні сплави золота (забарвлені)

Марка сплаву	Вміст, % (по масі)							
	Au	Ag	Pd	Co	Zn	Cu	In	інші
ЗлСрМ 958-20	95,9	2,0	—	—	—	2,2	—	—
ЗлКб 958	95,8	—	—	2,0	—	Ост.	0,4	0,05 Be
ЗлСр 750-250	75,0	25,0	—	—	—	—	—	—
ЗлСрМ 750-150	75,0	15,0	—	—	—	10,0	—	—
ЗлСр 750-150	75,0	15,0	—	0,6	—	Ост.	0,4	—
ЗлСрМ 583-80	58,3	8,0	—	—	—	—	—	—
ЗлСрМ 583-300	58,3	30,0	—	—	—	—	—	—
ЗлСрПдМ 375	37,5	10,0	3,8	—	—	—	—	—
ЗлСрПдМ 75-30-20	37,5	3,0	2,0	—	3,0	—	3,0	—
ЗлСрПдЦМ 375-20-25	37,5	2,0	2,5	0,5	2,0	—	2,0	0,5 Ge

Сплави золота білого кольору призначені для виготовлення виробів з діамантами та з марагдами. Для виготовлення ювелірних виробів з срібла російська промисловість застосовує сплави марок СрМ 875, СрМ 916, СрМ 925. Асортимент виробів з срібла включає, крім прикрас (кільця, сережки, брошки і інше), і вироби посудної групи, зокрема декоративні набори (глеки, чарки, підноси) з емаллю. Ці вироби, які характерні для російського ювелірного мистецтва, мають попит на зарубіжних ринках. При їх виготовленні використовується срібло 916 і 925 проб. Посуд із сплаву 925 проби (так званий стерлінговий стандарт) поставляється до Великобританії і Канади. До Західної Європи поставляється посуд 916 проби. Для внутрішнього ринку найширше використовується сплав СрМ 875.

2.4 Фізичні властивості металів платинової групи

Фізичні властивості металів платинової групи схожі між собою (табл.2.5). Це тугоплавкі і важколетючі метали світло-сірого кольору різних відтінків. Платина, паладій, родій і іридій кристалізуються в гранецентровані кубічні (ГЦР) решітки. Кристалічні решітки осмію і рутенію - гексагональні з щільною упаковкою. Температури кипіння і плавлення металів в обох тріадах убують зліва направо - від рутенію до паладію і від осмію до платини, і від низу до верху по вертикалі в Періодичній системі. Найбільше тугоплавкі

Таблиця 2.5 – Фізичні властивості платинових металів

Метал	Щільність при 68,00 °F, г /см ³	Колір	Температура, °C		Характеристика кристалічної решітки		Теплоєм- ність, Дж/(моль·К)	Теплопровід- ність при 25 °C, Вт/(м·К)	Питомий електроопір при 0 °C, мкОм·см	Твердість по Брінеллю, МПа	Модуль пружності, ГПа
			плав- лення	ки- піння	структурний тип	параметри решітки при 20 °C, нм					
Ru	12,45	матово-сірий або сріблясто-білий	2310	4900	магній	a = 0,271 c/a =1,582	24,0	117	6,71	2000...3000	485
Rh	12,41	сірувато-білий	1960	4500	мідь	a= 0,380	25,1	152	4,33	1000...1300	386
Pd	12,02	–	1552	3980	мідь	a= 0,389	26,0	75,2	9,93	380...460	124
Os	22,61	синювато-сірий	3050	5500	магній	a=0,273	24,8	87	8,12	3000...4000	570
Ir	22,65	сріблясто-білий	2443	5300	мідь	a=0,384	25,1	147	4,71	1700...2200	538
Pt	21,45	сіровато-білий, блискучий	1769	4590	мідь	a=0,392	25,9	74,1	9,85	390...420	173

- осмій і рутеній, самий легкоплавкий, - паладій. Температури кипіння платинових металів дуже високі. Проте при прожаренні на повітрі рутеній поступово, а осмій швидко випаровуються унаслідок утворення тетрооксидів. Спостерігається також випаровування платини (починаючи з 1000 °C), іридію (з 2000 °C) і родію, з'ясовно утворенням летючих оксидів.

Найбільшою твердістю володіє осмій. Родій піддається обробці майже так само важко, як осмій, іридій - лише при температурі червоного каління. Платина в гарячому стані добре прокатується і зварюється. Особливо легко механічно обробляється м'який і пластичний паладій. Найбільшою тепло- і електропровідністю володіють родій і іридій.

Характерною властивістю платинових металів є здатність абсорбувати на поверхні деякі гази, особливо водень і кисень. Схильність до абсорбції значно зростає у металів, що знаходяться в тонкодисперсному і колоїдному станах. Найбільша здібність до абсорбції водню властива паладію: один об'єм паладію при кімнатній температурі може поглинути до 900 об'ємів водню. При поглинанні певного об'єму водню кристалічна решітка паладію розширюється, оскільки утворюються тверді розчини водню в металі. Здатність абсорбції по відношенню до водню убыває в ряду:



Абсорбований водень може бути видалений при нагріванні металів до 100 °C у вакуумі. Найлегше він виділяється з паладію, важче - з платини і, особливо, - з іридію.

Платина (особливо платинова чернь) досить сильно поглинає кисень: 100 об'ємів кисню на один об'єм платинової черні. Паладій і інші платинові метали поглинають кисень значно менше. Унаслідок здібності до абсорбції газів платинові метали, головним чином, паладій, платина і рутеній, застосовують як каталізатори при реакціях гідрогенізації і окислення. Каталітична активність їх збільшується при використанні черні. Осмій також володіє високою каталітичною активністю, але осмієві каталізатори легко "отруюються". Навіть малі кількості домішок викликають помітні зміни деяких влас-

тивостей металів, зокрема впливають на їх твердість, тимчасовий опір розриву і електричний опір, тому важливо використовувати при визначенні властивостей зразки металів високої чистоти. Твердість і інші механічні властивості платинових металів, як і аналогічні властивості всіх інших металів, залежать від ступеня холодної обробки або відпалу. В результаті інтенсивної холодної обробки твердість платини (по Віккерсу) може зрости від 40 (для зразка, що було відпалено) до 120Мпа. Аналогічним чином тимчасовий опір розриву після інтенсивної холодної обробки зростає від 130МПа (зразок, що було відпалено) до приблизно 210МПа. У табл.2.6 приведені ізотопи платинових металів, що зустрічаються в природі, а також вказана їх відносна поширеність.

Таблиця 2.6 – Ізотопи платинових металів

Елемент	Атомна маса	Природні ізотопи	
		Ізотоп	Вміст в природній суміші, %
1	2	3	4
Рутеній	100,07	⁹⁶ ₄₄ Ru	5,5
		⁹⁸ ₄₄ Ru	1,9
		⁹⁹ ₄₄ Ru	12,7
		¹⁰⁰ ₄₄ Ru	12,6
		¹⁰¹ ₄₄ Ru	17,1
		¹⁰² ₄₄ Ru	31,6
		¹⁰⁴ ₄₄ Ru	18,6
Родій	102,905	¹⁰³ ₄₅ Rh	100,0
Паладій	106,4	¹⁰² ₄₆ Pd	1,0
		¹⁰⁴ ₄₆ Pd	11,0
		¹⁰⁵ ₄₆ Pd	22,0
		¹⁰⁶ ₄₆ Pd	27,3
		¹⁰⁸ ₄₆ Pd	26,7
		¹¹⁰ ₄₆ Pd	11,8
Осмій	190,2	¹⁸⁴ ₇₆ Os	0,02
		¹⁸⁶ ₇₆ Os	1,6
		¹⁸⁷ ₇₆ Os	1,6
		¹⁸⁸ ₇₆ Os	13,3
		¹⁸⁹ ₇₆ Os	16,1

Продовження таблиці 2.6

1	2	3	4
Осмій	190,2	¹⁹⁰ ₇₆ Os	26,4
		¹⁹² ₇₆ Os	41,0
Іридій	192,2	¹⁹¹ ₇₇ Ir	37,3
		¹⁹³ ₇₇ Ir	62,7
Платина	195,09	¹⁹⁰ ₇₈ Pt	0,01
		¹⁹² ₇₈ Pt	0,8
		¹⁹⁴ ₇₈ Pt	32,9
		¹⁹⁵ ₇₈ Pt	33,8
		¹⁹⁶ ₇₈ Pt	25,3
		¹⁹⁸ ₇₈ Pt	7,2

Для отримання ізотопів використовують ядерні реакції, що протікають при опромінюванні нейтронами матеріалу мішені. Крім того, застосовують опромінювання - частицями, дейтронами, протонами, електронами, - і рентгенівськими променями. Якщо нуклід, що утворюється в результаті ядерної реакції, є ізотоп початкового атома, доводиться вдаватися до одного з методів розділення ізотопів: газовій хроматографії, термодифузії, мас-спектрометрії або фракційній дистиляції. Часто розділення проводять на великих електромагнітних роздільниках ізотопів. Якщо в результаті опромінювання відбувається перетворення елементів і, таким чином, нуклід, що утворюється, не є ізотопом початкового атому, для виділення необхідного ізотопу можливо використання хімічних, а також і фізичних методів. Всього відомо близько 70 ізотопів МПГ, що отримані штучно.

2.5 Сплави металів платинової групи

Сплави платинових металів застосовують в тих випадках, коли потрібна вища твердість, міцність і стійкість до корозії, чим у індивідуального металу.

2.5.1 Платинові сплави

На практиці застосовують сплави платини з іншими платиновими металами, золотом і неблагородними металами, наприклад

молібден, вольфрам, кобальт, нікель і мідь. Для поліпшення механічних властивостей платини найширше використовують іридій (від 10 до 30 %). Іридієві сплави не рекомендується застосовувати при температурах вище 800 °С, оскільки вони покриваються чорним шаром оксиду. На твердість і питомий опір платинових сплавів рутеній впливає сильніше, ніж іридій.

Добавки родію слабкіше впливають на механічні властивості, ніж добавки іридію, але родієві сплави стійкіші при високих температурах. У промисловості використовують сплави, що містять від 5 до 40 % родію. Високий вміст родію (>40 %), як і високий вміст іридію, утрудняють обробку сплавів. Платина значно збільшує твердість золота, а платинові тиглі із сплаву, в який додано декілька відсотків золота, міцніші.

Компоненти платинових сплавів можна розташувати по дії, що надається ними, на фізичні властивості сплаву в наступні ряди:

Твердість: $Ni > Ru > Cu, Au > Ir > Rh$

Питомий опір: $Cu > Ag > Ru > Ir, Au > Rh$

Тимчасовий опір при розтягуванні (зразок після відпалу):

$Ru > Au > Ir > Rh$

Подвійні діаграми стану платини з іншими платиновими металами приведені на рис. 2.11 та рис. 2.12.

Pd-Pt. Діаграма стану є безперервним рядом твердих розчинів (рис.2.11).

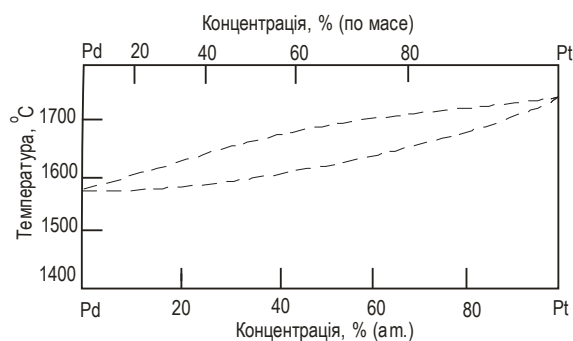


Рисунок 2.11 – Діаграма стану сплавів системи Pd-Pt

Rh-Pt. Утворюють при кристалізації безперервні ряди твердих розчинів. При температурі нижче 600 °С спостерігається розпад твердих розчинів з утворенням широкої двофазної області.

Ru-Pt. Діаграма стану є простою перитектичного типу з широкими областями твердих розчинів без проміжних фаз (рис.2.12).

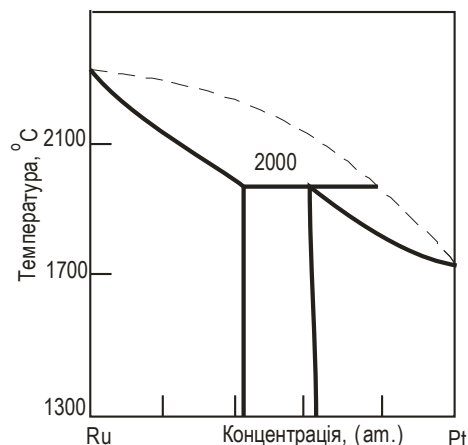


Рисунок 2.12 – Діаграма стану сплавів системи Ru-Pt.

Максимальна розчинність Pt в Ru – 42 % (ат.), Ru в Pt ~42 % (ат.). Розчинність Ru в Pt при 1900 °C – 70 %(ат.), при 1000 °C – 62 % (ат.).

Ir-Pt. Сплави системи кристалізуються з утворенням безперервних рядів твердих розчинів. При пониженні температури спостерігається розпад твердих розчинів (рис.2.13). Критична точка розпаду 845 °C.

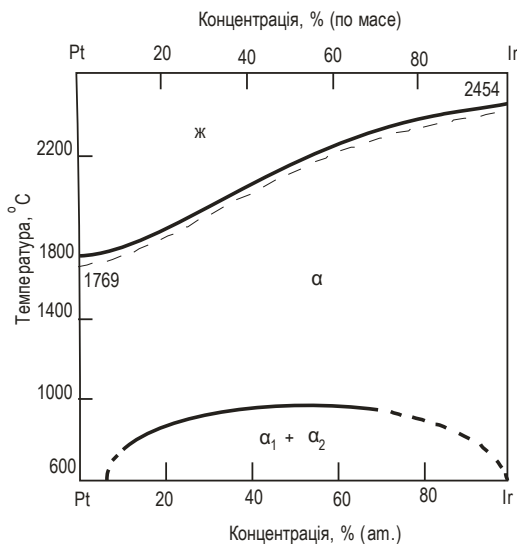


Рисунок 2.13 – Діаграма стану сплавів системи Ir-Pt

Os-Pt. У системі існує обмежена взаємна розчинність компонентів без проміжних фаз. Розчинність Os в Pt менше 20 % (ат.), Pt в Os менше 11 % (ат.). Частина діаграми стану зображена на рис.2.14.

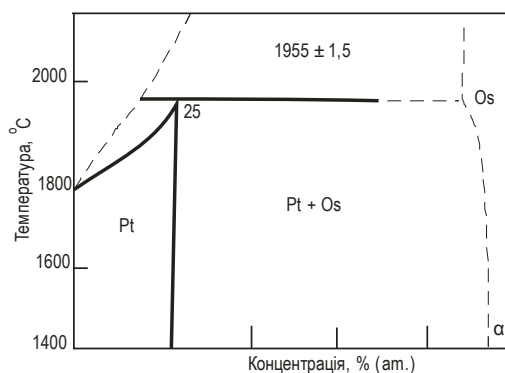


Рисунок 2.14 – Діаграма стану системи Os-Pt.

2.5.2 Паладієві сплави

Найбільше широке застосування знаходять сплави паладію з міддю, сріблом і золотом. Сплав з 40 % міді у відпаленому стані має твердість по Віккерсу 145, але легко піддається обробці. Сплав з 40 % срібла не блякне на повітрі і застосовується для виготовлення електричних контактів і дротяних опорів. Сплави паладію із золотом стійкіші до корозії, чим чистий паладій. Твердість паладієвих сплавів зростає найсильніше при введенні рутенію. При виготовленні ювелірних виробів для збільшення твердості і міцності до паладію додають і рутеній, і родій. Подвійні діаграми стану сплавів на основі паладію приведені на рис.2.15...2.18.

Rh-Pd. Сплави кристалізуються з утворенням безперервних рядів твердих розчинів. У системі існує широка область розриву розчинності в твердому стані. Температура початку розпаду 854 °C (рис.2.15).

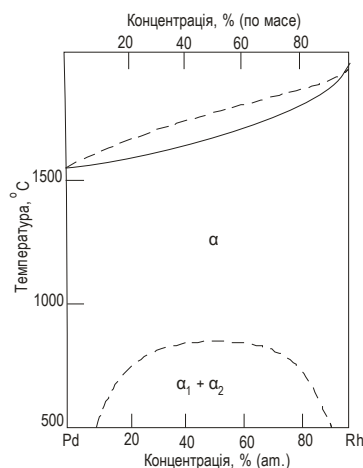


Рисунок 2.15 – Діаграма стану сплавів системи Rh-Rd.

Ir-Pd. Сплави системи кристалізуються з утворенням безперервних рядів твердих розчинів. При пониженні температури нижче 1500 °С спостерігається розпад твердих розчинів. Діаграма стану системи представляє просту діаграму перитектичного типу без проміжних фаз (рис.2.16).

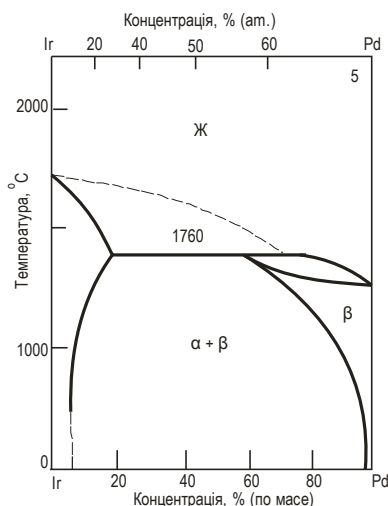


Рисунок 2.16 – Діаграма стану сплавів системи Ir-Pd.

Максимальна розчинність Pd в Ir ~17 % (по масі) (25 % (ат.)), Ir в Pd – 38 % (по масі) (25 % (ат.)). Спостерігається сильна температурна залежність взаємної розчинності компонентів, яка супроводжується помітною зміною твердості, міцності і питомого електроопіру.

Ru-Pd. Діаграма стану є простою, перитектичного типу з двома обмеженими твердими розчинами на основі початкових компонентів (рис.2.17).

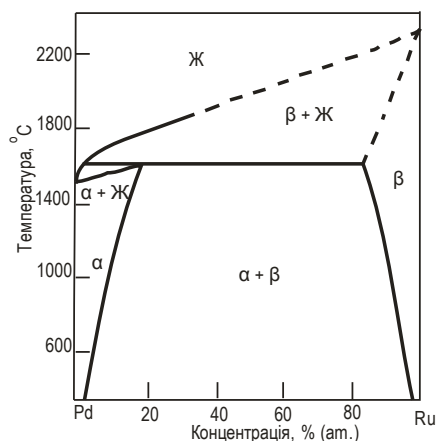


Рисунок 2.17 – Діаграма стану системи Ru-Pd.

Os-Pd. На рис.2.18 надана діаграма, що має перитектичний тип. Максимальна розчинність Os в Pd 1,1 % (ат.).

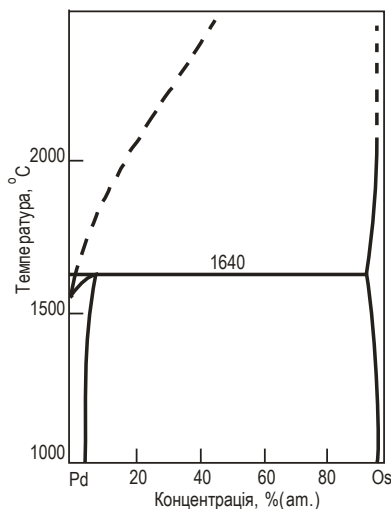


Рисунок 2.18 – Діаграма стану системи Os-Pd.

2.5.3 Родієві сплави

Найбільше значення мають сплави родію з платиною. При будь-якому співвідношенні компонентів в сплаві платина і родій утворюють тверді розчини; тверді фази в цій системі не зазнають яких-небудь перетворень. В принципі можна приготувати платино-родієві сплави будь-якого складу. Платинородієві сплави застосовують в тих випадках, коли при високих температурах необхідна значна механічна міцність, наприклад, при контакті виробу з розплавленим склом. Із сплаву з 20 % родію виготовляють обмотки печей, а сплави з 10 і 13 % родію застосовують в промисловості для виготовлення платино-платинородієвих термопар. При температурах вище 845 °C паладій і родій утворюють безперервний ряд твердих розчинів, при температурі нижче вказаною існує область незмішування. Додаток родію підвищує стійкість паладію до корозії.

Іридєво-родієвий сплав (з 40 або 60 % іридію) у поєднанні з чистим іридієм застосовують для виготовлення термопар для вимірювання дуже високих температур. При високих температурах родій і іридій в будь-яких співвідношеннях утворюють тверді розчини. Структура рутенію і осмію відноситься до іншої сингонії в порівнянні з родієм, тому ці метали не можуть утворювати з родієм безперервний ряд твердих розчинів. Механічні властивості паладієво-

родієвих сплавів поліпшуються при введенні від 2,5 до 10 % золота. Невеликі добавки (до 3 %) титану або цирконію до родію істотно збільшують його тимчасовий опір розриву. При додаванні родію зростає стійкість титану і хрому до корозії кислотами, що не володіють окислювальними властивостями. Подвійні діаграми стану родію з іридієм і рутенієм приведені на рис.2.19 і 2.20.

Rh-Ir. У системі спостерігається утворення безперервного ряду твердих розчинів. Загальний вид діаграми стану представлені на рис.2.19.

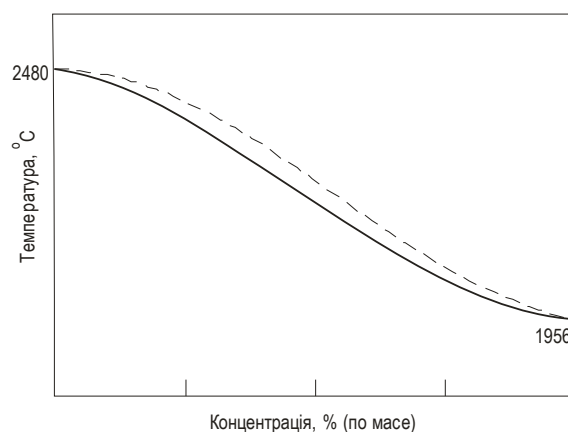


Рисунок 2.19 – Діаграма стану сплавів Rh-Ir.

Ru-Rh. Діаграма перитектичного типу з широкими областями твердих розчинів на основі початкових компонентів. Розчинність Ru в Rh і Rh в Ru складає – 38 і 50 % (ат.), відповідно (рис. 2.20).

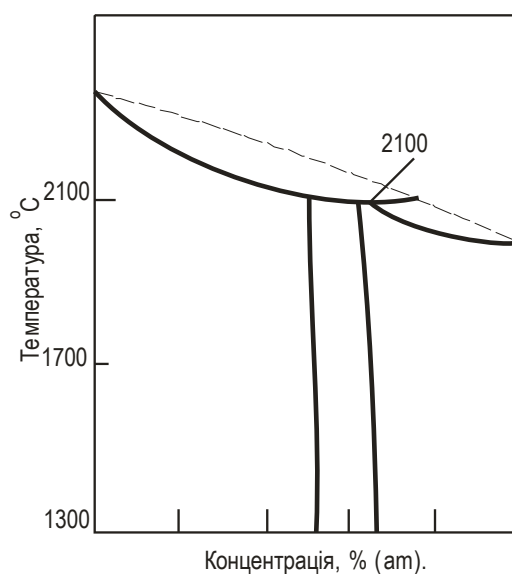


Рисунок 2.20 – Діаграма стану сплавів Ru-Rh.

2.5.4 Іридіві сплави

Іридій і осмій утворюють природний сплав - остистий іридій, що містить від 30 до 65 % осмію і невеликих кількостей решти платинових металів. Вміст осмію в збагачених іридієм твердих розчинах осмію і іридію може досягати 35 %, при високому вмісті осмію утворюється єдина фаза з гексагональної щільноупакованою структурою. Проте у відливаннях з іридіві-осмівіх сплавів, що містять від 38 до 78 % осмію, виявляються обидві фази, що говорить про існування області незмішування між цими двома граничними твердими розчинами. Іридій застосовують для підвищення твердості платини і паладію, а також для збільшення їх стійкості до корозії. При високих температурах платина і іридій утворюють безперервний ряд твердих розчинів. Проте при нижчих температурах з'являється область не змішування, максимум якою відповідає 50 % змісту платини. З пониженням температури нижче 975 °С область не змішування розповсюджується майже на весь інтервал складу.

Родій і іридій утворюють безперервний ряд твердих розчинів. Збільшення декількох відсотків рутенію знижує температуру плавлення іридію на декілька сотень градусів. Добавки вольфраму (приблизно 5 %) помітно підвищують, особливо при високих температурах, ліміт міцності на розтягування. З іридіві-вольфрамових сплавів виготовляють пружини, призначені для роботи при високих температурах. Інтерметалічні з'єднання Ti_2Ir , $ThIr_2$, $ZrIr_2$, Nb_3Ir і Th_7Ir_3 відомі як надпровідники. На рис.2.21 і 2.22 представлені діаграми стану подвійних сплавів іридію з рутенієм і осмієм.

Ru-Ir. Діаграма є простою, перитектичного типу з широкими-бластями твердих розчинів. Двофазна область існує в інтервалі 44...48 % (ат.) Ru (рис.2.21).

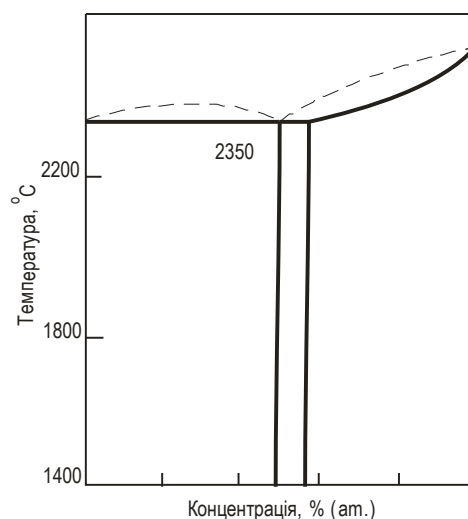


Рисунок 2.21 – Діаграма стану сплавів системи Ru-Ir.

Os-Ir. Діаграма стану - проста, перитектичного типу. Взаємна розчинність компонентів в твердому стані мало змінюється з температурою (рис.2.22).

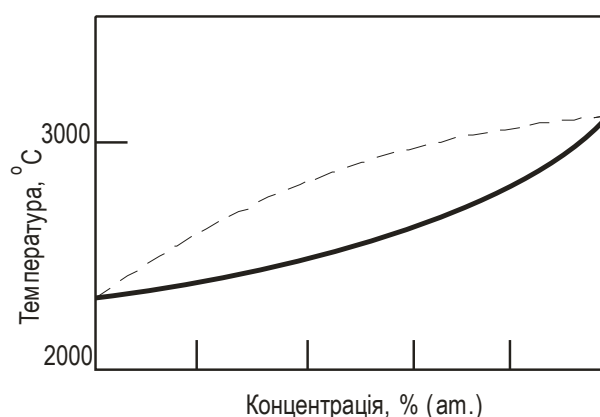


Рисунок 2.22 – Діаграма стану сплавів системи Os-Ir.

2.5.5 Осмієві сплави

У системі осмій-платина, як і в системі осмій-іридій, між граничними твердими розчинами існує область незмішування. Осмієвий іридій і сплави, в які входить близько 60 % осмію і деякої кількості рутенію і решти платинових металів, застосовують для виготовлення осей в приладах і наконечників пір'я для авторучок, тобто в тих випадках, коли потрібна висока твердість. Досліджені сплави осмію з деякими іншими металами, наприклад нікелем і молібденом проте, крім вже відмічених областей, не знайшли іншого застосування.

На рис.2.23 представлена діаграма стану системи Ru-Os, звідки ясно, що ці метали у всьому інтервалі концентрацій утворюють безперервний ряд твердих розчинів.

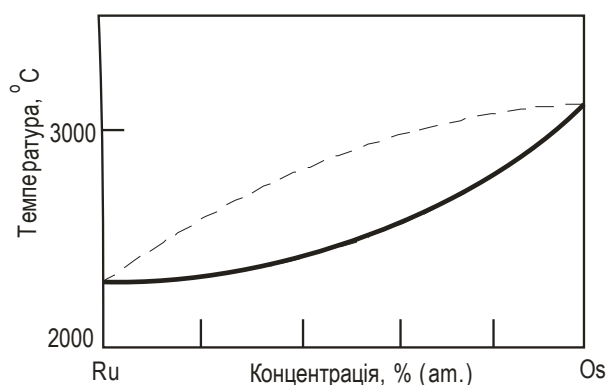


Рисунок 2.23 – Діаграма стану сплавів системи Ru-Os.

2.5.6 Сплави платини і паладію в ювелірному виробництві

Сплави платини використовують в ювелірному виробництві з другої половини XIX в, переважно для виготовлення дорогих ювелірних прикрас з діамантами.

У Росії використовують сплав платини 950 проби ПЛІ-5, що містить 5 % Ir. Невеликі добавки паладію помітно покращують колір сплавів платини, підвищують їх пластичність і знижують температуру плавлення.

Сплави паладію останнім часом набувають деякого поширення в ювелірному виробництві. По стійкості до потьмяніння на повітрі паладій практично не поступається платині і має ряд переваг: інтенсивніший білий колір, кращу обробку тиском, нижчу вартість. В Росії передбачено два сплави паладію: 500 проби (50 % Pd; 45 % Ag; і 5 % Ni) і 850 проби (85 % Pd; 13 % Ag і 2 % Ni).

Найбільш поширені проби ювелірних платинових сплавів за кордоном: Японія – до 999, США – 900...950, Росія – 950 (+5 % легуючих елементів: іридій, рутеній, паладій, мідь, кобальт). На рис.2.24 приведена діаграма стану подвійного сплаву Pt-Cu, звідки видно, що сплави різного складу кристалізуються з утворенням безперервного ряду твердих розчинів, а при подальшому пониженні температури – з утворенням фаз, відповідних з'єднанням PtCu і PtCu₂.

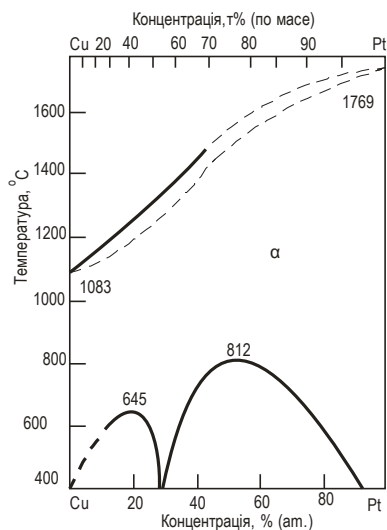


Рисунок 2.24 – Діаграма стану сплавів системи Pt-Cu.

В табл.2.7 приведені найбільше поширені ювелірні сплави на основі МПГ, що прийняті за кордоном. У Японії, Китаї і Гонконгу прийняті стандарти чистоти 999, 950, 900 і 850. У Японії вирішується невеликий (0,5 %) мінусовий допуск, але в Китаї і Гонконгу – ні. Чистота 900 – найпоширеніший стандарт якості, але в Японії для обручок зазвичай застосовується платина стандарту 999.

У США вироби повинні містити як мінімум 50 % чистої платини і в сукупності 95 % металів платинової групи, щоб бути віднесеними до категорії "платина". При вмісті платини вище 95 % може ставитися клеймо "PLATINUM" або "PLAT". При вмісті платини від 85 % до 95 % повинна також ставитися проба, наприклад, "900 Pt" або "Plat 900" для сплаву із вмістом платини 90 %, або "850 Pt" або "Plat 850" для сплаву із вмістом платини 85 %. При вмісті платини від 50 % до 85 % необхідно ставити клеймо з вказівкою вмісту всіх МПГ, що є у сплаві, і їх рівнями чистоти. Наприклад, "585 Plat. 365 Pall", або "585 Pt. 365 Pd". Тільки у США допускається ходіння сплавів з відміткою "carat platinum" ("каратна платина").

У Європі країни, що прийняли Конвенцію по контролю і тавруванню виробів з дорогоцінних металів 1972 року: Австрія, Ірландія, Швеція, Данія, Норвегія, Швейцарія, Фінляндія, Португалія і Великобританія. Ці країни раніше використовували стандарт чистоти платини 950, нещодавно вони ввели три нові стандарти чистоти платини відповідно до рекомендацій Міжнародної організації по стандартизації (ISO). Це: 850, 900, 950 і 999.

Таблиця 2.7 – Характеристики ювелірних сплавів на основі МПГ, що використовують за кордоном

Склад, % легуючі	Чистота платини,	Діапазон температур плавлення		Твердість в НВ	Ковка, % подовження	Щільність, г/см ³	Використання/примітка	Країни найбільшого розповсюдження
		тверда фаза	рідка фаза					
1	2	3	4	5	6	7	8	9
–	999	1773	1773	50	40	21,4	Клеймо «Рі 1000»	Японія
–	990	1773	1773	50	40	21,4	990 чистота, chuk rak gam	Гонконг, Європа
5 % мідь	950	1725	1745	120...108 (С)	29	20,0	Загального застосування, середньої твердості, може відливатися	Німеччина, Гонконг, Європа
5 % кобальт	950	1750	1765	135	20	20,8	Текучий сплав для твердих відливок	Німеччина, Гонконг, Європа
3 % кобальт, 7 % паладій	900	1730	1740	125 (С)		20,4	Тверді відливки	Японія
5 % кобальт, 10 % паладій	850	1710	1730	150 (С)		19,9	Твердіші відливки	Японія
1,5 % іридій, 3 % галій	950	1550	1650	225	26	19,3	Твердий, пружинистий сплав, може відливатися	Гонконг, Європа

Продовження табл. 2.7

1	2	3	4	5	6	7	8	9
5 % іридій	950	1780	1790	80	30	21,4	Високоточна робота – для застібок, шпильок, пружинок, задніх кришок годинника, тонких виробів з дроту, ланцюгів, сіток	Німеччина, Японія
10 % іридій	900	1789	1800	ПО	25	21,5		Німеччина, Японія, США
15 % іридій	850	1800	1820	160	15	21,5		Японія
20 % іридій	800	1815	1830	200	10	21,6		Німеччина
5 % паладій	950	1755	1765	6068(C)	22...22 (C)	20,6	Відливки, тонкі закріпки	Гонконг, Японія, Європа
10 % паладій	900	1740	1755	80...72 (C)	22...22 (C)	19,8	Загального застосування в Японії	Гонконг, Японія
15 % паладій	850	1730	1750	90...64 (C)	22...22 (C)	19,1	Для виготовлення ланцюгів	Гонконг, Японія
36,5 % паладі 5 % мідь	585 Pd; 950 МПГ	1580	1650	160		15,4	Типова 14-каратна платина	США
5% рутеній	950	1780	1795	130	32	20,7	Загального застосування, добре обробляється на верстаті	Гонконг, Європа, США
5 % вольфрам	950	1830	1845	135	20	21,3	Сплав, що твердіє, для пружинистості	Європа, Німеччина

Більшість інших країн, включаючи Бельгію, Грецію, Іспанію, Францію, Італію, Нідерланди, Німеччину і Люксембург зазвичай використовують стандарт чистоти 950. За кордоном в ювелірному виробництві використовують 3 типи сплавів платини:

- Сплави, що володіють високими фізико-механічними властивостями (ливарні). До таких сплавів відносяться сплави 950 проби, що містять кобальт і мідь.
- Сплави, що містять рутеній і паладій, для виготовлення відливок високої якості.
- Сплави спеціального призначення, що містять галій і мідь, або паладій і галій.

Для зміцнення платини як легуючий компонент іноді використовують 0,18...0,98 % церію. Існують також розробки по отриманню кольорового сплаву на основі платини: 50...81 % Pt; 5...30 % Au, 1,0...47,5 % Cu. В'язкість, яка властива платині, є проблемою у виробництві складних ювелірних виробів, таких як сережки або брошки, а висока щільність обмежує розміри виробів. Сплави з кобальтом кращі для кілець, брошок і деталей браслетів з-за їх міцності і твердості. Сплави з паладієм м'якше і кращі для закріпок і витончених узорів. Сплави з кобальтом трохи блакитні, а сплави паладію трохи більш сірі, ніж чиста платина.

2.5.7 Таврування і пробірний нагляд

Ювелірні вироби мають спеціальні клейма, що свідчать про те, що ці вироби пройшли незалежний контроль (пробірний нагляд), а сплави, з яких вони виготовлені, відповідають числовому позначенню (пробі). У Європі пробірний нагляд з'явився в IV столітті нової ери у Візантії, потім, після 1200 років, розповсюдився на Францію, Німеччину, Англію і інші країни. Специфіка існування і організації пробірного нагляду в різних країнах пов'язані з традиціями, економічним розвитком, рівнем криміналу і правоохоронної діяльності. В даний час в Європі діє Конвенція про контроль і таврування виробів з дорогоцінних металів (Відень, 1972 рік), до якої приєдналися 10 країн. Статус спостерігачів мають ще 18 країн. Члени конвенції зобов'язані мати законодавство про пробірний нагляд, вони таврують вироби єдиним клеймом Конвенції, що забезпечує

вільний рух товару між країнами - членами Конвенції. У Європі діє також Асоціація пробірних установ, на засіданнях якої розглядаються різні питання діяльності пробірного нагляду. Російська державна пробірна палата з 1993 року є спостерігачем в Асоціації.

У Росії пробірний нагляд діє з середини XVII століття. Як державну систему його встановлено Указом Петра I від 1700 року. У Радянському Союзі функції пробірного нагляду, окрім випробування, аналізу і таврування ювелірних виробів, включали контроль за витрачанням, зберіганням і обліком дорогоцінних металів. Цілі пробірного нагляду, а також його функції, закріплені в Російській Федерації законом "Про дорогоцінні метали і коштовні камені" від 1998 р. Пробірний нагляд забезпечує контроль з боку держави за ювелірним виробництвом і торгівлею, захищає права учасників внутрішнього і зовнішнього ювелірного ринку. До складу Пробірної палати Росії входять регіональні інспекції пробірного нагляду і ділянки по випробуванню і тавруванню (на базі ювелірних виробництв). Проба є найважливішою характеристикою ювелірних виробів. У СРСР з 1927 р. була встановлена метрична система проб, в якій вміст основного металу виражається в тисячних долях або кількістю грамів благородного металу в одному кілограмі сплаву. Для ювелірних виробів передбачені наступні проби:

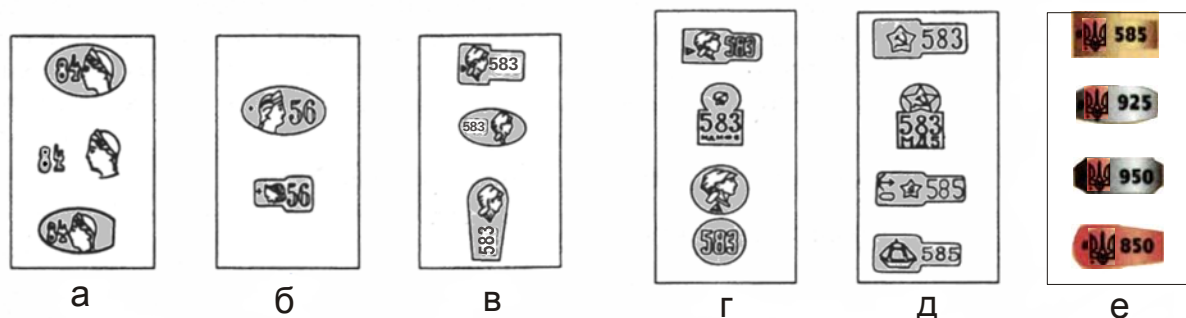
- для золотих виробів – 375°, 500°, 585°, 750°, 958°;
- для срібних виробів – 750°, 800°, 875°, 916°, 925°;
- для виробів з платини – 950°;
- для виробів з паладію – 500°, 850°.

До 1927 р. застосовувалася російська золотникова проба, що виражала вміст благородного металу його масою в золотниках, що доводиться на один фунт сплаву. За вмістом золото 56 проби в золотниковій системі еквівалентне 585 пробі метричної системи. У Англії і США застосовують систему проб в каратах, при якій чистому металу відповідає проба в 24 карати. 916 проба використовується окрім високопробного срібла і для характеристики британського золотого монетного сплаву. Проба 900 характеризувала монетні сплави; вони застосовувалися для чеканки золотої, а також срібної монети (1руб і 50коп), в дореволюційній Росії і в СРСР. Срібний сплав для чеканки розмінної монети в 20, 15, 10 і 5 коп мав пробу 500.

Нижче приведені проби сплавів в різних системах:

Метрична	Золотникова	Каратна	Метрична	Золотникова	Каратна
1000	96	24	583 (585)	56	14
958	92	23	500	48	12
916	88	22	375	36	9
875	84	21	333	—	8
750	72	18	—	—	—

Клейма, що застосовувалися в царській Росії, СРСР, та використовуються в даний час, на золотих виробках приведені на рис.2.25.



а, б, в – що діяли на території Російської Імперії в 1899-1916 рр.; г, д - на території СРСР в 1927-1991 рр.; е – що діють на території України з 1991 р.

Рисунок 2.25 – Відтиснення державних пробірних клейм для виробів із золота:

У рамці (щитку) клейма цифрами позначається проба золота: до 1926 р. в золотниковій, з 1926 р. в метричній системах. У табл. 2.8 приведені державні пробірні клейма України, введені в 1994 році.

Таблиця 2.8 – Державні пробірні клейма України

Види пробірних клейм	Казенні підприємства пробірного контролю та їх філії	Суб'єкти підприємницької діяльності	Метал, проба
Основні пробірні клейма			ЗОЛОТО 375, 500, 585, 750, 958, 999
			СРІБЛО 800, 830, 875, 925, 960
			ПЛАТИНА 900, 950
			ПАЛАДІЙ 500, 850
			ЗОЛОТО, СРІБЛО, ПЛАТИНА, ПАЛАДІЙ на прикріплених до виробів бірках
Додаткові пробірні клейма			ЗОЛОТО
			СРІБЛО
			ПЛАТИНА
			ПАЛАДІЙ
Знаки посвідчення			ЗОЛОТО, СРІБЛО, ПЛАТИНА, ПАЛАДІЙ разом з додатковими пробірними клеймами

— шифр казенного підприємства або його філії * — шифр суб'єкта підприємницької діяльності

2.6 Хімічні властивості золота

На золото не діють розбавлені і концентровані кислоти: HCl , HNO_3 , H_2SO_4 . Золото розчиняється в суміші (3:1) $\text{HCl} + \text{HNO}_3$; розчиняється в цій же суміші у присутності солей амонію; у хромовій кислоті у присутності хлоридів і бромідів лужних металів; розчиняється при 300°C в H_2SO_4 в розчині $\text{KJ} + \text{J}_2$; у розчинах гідросульфідів лужних металів, тіосульфату і тіосечовині. Атом золота має один s-електрон в зовнішній електронній оболонці, наступна оболонка, що містить 10 d-електронів, нестійка. Вона може віддавати один або два електрони. Тому Au проявляє ступінь окислення +1, +2, +3. Радіус атому Au рівний 0,144 нм, умовний радіус іону $\text{Au}^+ = 0,137$ нм, іону $\text{Au}^{3+} = 0,085$ нм; енергія іонізації $\text{Au}^- - \text{Au}^+$ складає 9.223 eВ, $\text{Au}^+ - \text{Au}^{3+} = 20$ eВ; електронегативна $\text{Au}(\text{I})$ рівна 2,4.

Для золота характерна здібність до комплексоутворення з кисневмісними лігандами, аміаком і амінами, сіркувмісними лігандами; відомі внутрішньокмплексні з'єднання. Схильність до комплексоутворення золота обумовлена тим, що енергія утворення відповідних іонів (сума енергії сублімації і енергії іонізації) велика і є тенденція до утворення ковалентних зв'язків з різними лігандами. Зі з'єднань найчастіше зустрічаються такі, в яких золото проявляє ступінь окислення +1 і +3. Для $\text{Au}(\text{I})$ стійкий лише сульфід, решта з'єднань $\text{Au}(\text{II})$ розкладається водою. Для $\text{Au}(\text{I})$ відомо ряд стійких з'єднань, наприклад $\text{Au}(\text{CN})_2$. Золото відновлюється до металу лігандами, окислювально-відновлюючий потенціал яких нижчий $-0,03$ В. Золото (III) сильний окислювач, утворює багато стійких з'єднань і відновлюється до металу лігандами, потенціал яких нижче 0,6В. У табл.2.9 показані значення стандартних потенціалів золота у водних розчинах при взаємодії з деякими лігандами, а в таблицях 2.10...2.12 - вільні енергії утворення з'єднань золота, срібла і лігандів, що найчастіше зустрічаються в металургійній практиці. Хлориди золота AuCl і AuCl_3 можуть бути отримані дією газоподібного хлору на чисте золото при порівняно низьких температурах. При температурі 250°C AuCl_3 дисоціює на AuCl і хлор, а при ще вищій температурі AuCl розкладається і виділяється металеве золото. Золото взаємодіє з хлором і при температурі $700...900$

°С, продукти хлорування розкладаються, а AuCl_3 частково сублімується.

AuCl - біла з жовтуватим відтінком речовина, нерозчинна у воді, у контакті з водою поволі розкладається на Au і AuCl_3 . Теплота утворення AuCl складає 35,2 кДж/моль. Частіше його отримують термічним розкладанням AuCl_3 або HAuCl_2 за відсутності вологи.

AuCl_3 отримують при нагріві HAuCl_4 в потоці хлору при 200 °С. Звичайно це червонувато-рудий порошок або кристали рубінового кольору. Теплота утворення AuCl_3 дорівнює 118,5 кДж/моль, теплота розчинення – 18,6 кДж/моль.

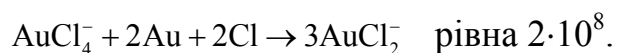
Таблиця 2.9 – Значення E° (В) з'єднань золота у водних розчинах.

Ліганд	$E^\circ, \text{Au}^+/\text{Au}^0$	$E^\circ, \text{Au}^{3+}/\text{Au}^0$	$E^\circ, \text{Au}^{3+}/\text{Au}^+$
H_2O	+1,68	+1,50	+1,41
Cl^-	+1,15	+1,00	+0,93
Br^-	+0,96	+0,86	+0,81
I^-	+0,56	+0,57	+0,57
SCN^-	+0,67	+0,64	+0,61
NH_3^-	+0,56	+0,33	+0,21
CN^-	- 0,61	-	-
$\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$	-	+0,14	-
$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$	+0,38	+0,42	-

Таблиця 2.10 – Стандартна вільна енергія утворення з'єднань золота, кДж/моль

З'єднання	Стан	ΔG^0	З'єднання	Стан	ΔG^0
Au^0	тв.	0	AuI	тв.	-3,2
Au_2O_3	тв.	163,3	AuI_2^-	розч.	-48,0
$\text{Au}(\text{OH})_3$	тв.	-290,2	AuI_4^-	розч.	-41,0
AuO_2	тв.	201,0	AuCN	тв.	136,0
H_3AuO_3	розч.	-288,7	$\text{Au}(\text{CN})_2^-$	Вод	269,6
H_2AuO_3	розч.	-191,8	$\text{Au}(\text{SCN})$	тв.	149,5
HAuO_3^{2-}	розч.	-115,6	$\text{Au}(\text{SCN})_2^-$	розч.	242,4
AuO_3^{3-}	розч.	-24,3	$\text{Au}(\text{SCN})_4^-$	розч.	540,5
Au^+	розч.	163,3	$\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{3-}$	розч.	-1050,5
Au^{3+}	розч.	433,8	$\text{Au}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_2^+$	розч.	-39,4
AuCl	тв.	-17,6	$\text{Au}(\text{NH}_3)_2^+$	розч.	1,3
AuCl_3	тв.	-48,6	$\text{Au}(\text{NH}_3)_4^{3+}$	розч.	-8,4
AuCl_2^-	розч.	-150,7	Au_2S	тв.	4,4
AuCl_4^-	розч.	-253,3	AuS^-	розч.	48,4
AuBr	тв.	-15,5			
AuBr_3	тв.	-24,7			
AuBr_2^-	розч.	-113,5			
AuBr_4^-	розч.	-159,5			

Золотохлористоводородна кислота HAuCl_4 має константу дисоціації $-0,1$. У соляній кислоті золото розчиняється у присутності таких окислювачів, як газоподібний хлор, діоксид марганцю, хлористе залізо і мідь. У присутності кисню розчинення йде лише при підвищеній температурі і тиску. У присутності хлорид-іонів утворюються розчинні у водних середовищах аніонні комплекси одно- і тривалентного золота: AuCl_2^- і AuCl_4^- . У $0,2 \dots 2,0 \text{ М НСІ}$ при 25°С константа рівноваги реакції



Стандартні потенціали хлоридних комплексів золота рівні: для пари $\text{AuCl}_4^-/\text{AuCl}_2^- = 0,93 \text{ В}$ і для пари $\text{AuCl}_4^-/\text{Au} = 1,0 \text{ В}$. Іон AuCl_4^- стійкий у водних розчинах ($K_{\text{дис}} = 10^{-30}$).

Таблиця 2.11 – Стандартна вільна енергія утворення з'єднань срібла (кДж/моль)

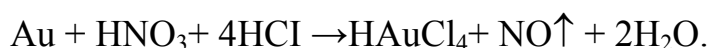
З'єднання	Стан	ΔG^0	З'єднання	Стан	ΔG^0
Ag_2O	Тв	-10,8	AgI	Тв	-66,4
AgO	Тв	10,9	AgI	Вод	-19,4
Ag_2O_3	Тв	87,1	AgI_2^-	Вод	-87,2
Ag^+	Вод	77,2	AgI_3^{2-}	Вод	-154,9
AgO^-	Вод	23,0	AgI_4^{3-}	Вод	-210,3
Ag^{2+}	Вод	268,4	AgCN	Тв	164,1
AgO^+	Вод	225,7	$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	Вод	301,7
AgCl	Тв	-109,8	AgSCN	Тв	97,6
AgCl	Вод	-70,3	AgSCN	Вод	138,6
AgCl_2^-	Вод	-212,3	$\text{Ag}(\text{SCN})_2^-$	Вод	207,7
AgCl_3^{2-}	Вод	-345,4	$\text{Ag}(\text{SCN})_3^{2-}$	Вод	289,3
AgCl_4^{3-}	Вод	-481,5	$\text{Ag}(\text{SCN})_4^{3-}$	Вод	376,8
AgBr	Тв	-96,0	$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)^-$	Вод	-507,9
AgBr	Вод	-49,4	$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	Вод	-1064,3
AgBr_2^-	Вод	-169,2	$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$	Вод	-1601,9
AgBr_3^{2-}	Вод	-276,9	$\text{Ag}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_2^+$	Вод	-112,6
AgBr_4^{3-}	Вод	-385,1	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	Вод	-17,4

Золото легко відновлюється з HAuCl_4 різними відновниками: солями заліза, двооксидом сірки, азотнокислим натрієм, мурашиною кислотою і багатьма іншими органічними відновниками, а також металами. Легкість відновлення золота в даному випадку може

привести до його випадіння на поверхні різних матеріалів при фільтрації і забивання фільтрів.

Хлороаурати лужних металів утворюються при додаванні хлориду лугу до розчину AuCl_3 з подальшим випаровуванням. Розчинність цих солей зменшується із збільшенням атомної маси.

Стосовно металургії золота характерна реакція розчинення золота в царській горілці, яка використовується в афінажному виробництві

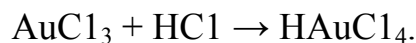


Таблиця 2.12 – Стандартна вільна енергія утворення лігандів (кДж/моль)

Ліганд	Стан	ΔG^0	Ліганд	Стан	ΔG^0
H_2O	Вод	-237,3	Ціаніди		
OH^-	Вод	-157,4	HCN	Газ	120,2
H^+	Вод	0	HCN	Вод	112,2
Галогени			CN	Вод	165,2
Cl^-	Вод	-131,3	Тіоціанати		
Cl_2	Газ	0	SCN^-	Вод	88,8
Br^-	Вод	-102,9	Тіокарбамиди		
Br_2	Газ	0	$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	Вод	-38,3
Br_3^-	Вод	-105,8	Аміак		
I^-	Вод	-51,7	NH_3	Вод	-26,6
I_2	Газ	0			
I_3^-	Вод	-51,5			
Сірка					
S	Тв	0			
S^{2-}	Вод	92,5			
S_2^{2-}	Вод	91,2			
S_3^{2-}	Вод	88,3			
S_4^{2-}	Вод	81,2			
SO_3^{2-}	Вод	-486,1			
SO_3^{2-}	Вод	-532,6			

Встановлено, що активним окислювачем золота є проміжний продукт цієї реакції - хлористий нітрозил NOCl .

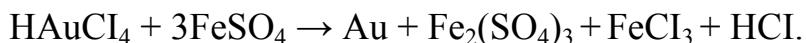
У лабораторній практиці золотохлористоводородну кислоту легко отримати, маючи готовий реагент:



Відомий також спосіб жидкофазного хлорування, що використовувався раніше для розчинення золота при хлоринації, а в даний час застосовується на ряді афінажних виробництв:



З цих розчинів золото можна легко виділити різними відновниками, наприклад солями двовалентного заліза:

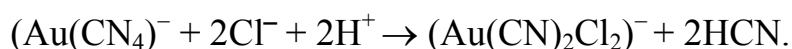


Ефективні і інші відновники: сірчистий газ, вугілля, щавлева кислота, гідразин і ін. Іноді при відновленні утворюються колоїдні розчини золота, колір яких залежить від ступеня дисперсності частинок.

Ціанід золота (I) AuCN утворюється при розкладанні солі калію $\text{K}(\text{Au}(\text{CN})_2)$ соляною кислотою після повного випаровування. AuCN^- порошок канаркового кольору щільністю $7,12 \text{ г/см}^3$, що мало розчинний у воді і кислотах, але добре розчинний в лугах.

Ціанід золота (III) $\text{Au}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ отримують з ціанаурату калію $\text{K}(\text{Au}(\text{CN})_2)$, переводячи його в сіль срібла $\text{Ag}(\text{Au}(\text{CN})_4)$ і обробляючи надлишком соляної кислоти. Хлорид срібла фільтрують і фільтрат, що містить $\text{H}(\text{Au}(\text{CN})_4)$, випаровують у вакуумі над сірчаною кислотою.

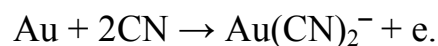
Ціанаурати взаємодіють з галоген-іонами, утворюючи змішані комплексні аніони і синильну кислоту:



Ціанаурит калію $\text{K}(\text{Au}(\text{CN})_2)$ можна отримати, розчиняючи високочисте золото в 5 % KCN при енергійному перемішуванні і вільному доступі повітря. Розчинність $\text{K}(\text{Au}(\text{CN})_2)$ у воді при 25°C складає 20 г на 100 г розчину. $\text{K}(\text{Au}(\text{CN})_2)$ – безбарвна сіль, що стабільна на повітрі і не розкладається на світлі.

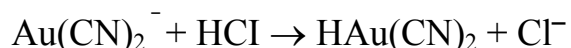
Аналогічними властивостями володіє натрієва сіль $\text{Na}(\text{Au}(\text{CN})_2)$, також як і калієва, широко використовується в гальванотехніці.

На утворенні комплексних аніонів золота (I) засновано процес ціанування:



Ціанід-іон, що утворюється, відрізняється високою стійкістю: $K_{\text{дис}} = 2,6 \cdot 10^{-38}$. Стандартний потенціал для пари $\text{Au}(\text{CN})_2^-/\text{Au}$ рівний 0,54 В.

Процес ведуть в лужному середовищі, оскільки мінеральні кислоти (наприклад HCl) руйнують ціаністі солі; при цьому утворюється нестійка синеродиста кислота:



При слабкому нагріві ця кислота розкладається з утворенням погано розчинного простого ціаніду AuCN і летючої HCN ($t_{\text{кип}} \sim 27^\circ\text{C}$), тобто реакція весь час зрушуватиметься управо; це викликає великі втрати ціаніду.

Оксиди золота можуть бути отримані непрямим шляхом - через гідрооксиди, які, у свою чергу, отримують дією на хлориди золота карбонатів лужних металів або гідроксиду магнію. При нагріві AuOH отримують оксид одновалентного золота Au_2O - порошок фіолетового кольору, а при нагріві $\text{Au}(\text{OH})_3$ - оксид тривалентного золота Au_2O_3 - чорний порошок.

При дії лугів на AuOH утворюються аурити $\text{Au}(\text{OH})_2$, а при дії на $\text{Au}(\text{OH})_3$ аурати $\text{Au}(\text{OH})_4^-$; $\text{Au}(\text{OH})_5^{2-}$; $\text{Au}(\text{OH})_6^{3-}$.

Аурати лужних металів добре розчинні у воді, при температурах $40 \dots 50^\circ\text{C}$ руйнуються з-за відновлення золота, крім того, вони чутливі до світла. Стандартний потенціал реакції $\text{Au} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Au}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}$ рівний 1,59 В.

Золото можна розчинити в розчинах тіосульфату у присутності окислювача; в результаті утворюється комплексний аніон $(\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2)^{3-}$. $K_{\text{дис}} = 10^{-26}$; $E^\circ = 0,14$ В.

Золото може окислити і сама сірка у вигляді полісульфід-іонів:



Сіра із золотом безпосередньо не сплавляється, проте сульфід золота AuS і Au_2S_3 можна отримати через сірководень.

Спорідненість золота до сірки вища, ніж до кисню, тому відо-

ма значна кількість комплексів Au(I) з органічними сірковмісними сполуками. Так, наприклад, при розчиненні золота в слабокислих розчинах тіосечовини $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ у присутності окислювача утворюється тіокарбамід золота:



Електродний потенціал металу в розчині, що містить іони цього металу, визначає його термодинамічну стійкість, тобто граничні умови, при яких можливе розчинення з утворенням областей стійкого стану іонів і з'єднань. Оскільки у водних розчинах в електродних процесах беруть участь іони H^+ і OH^- , то значення стандартних (рівноважних) потенціалів E° залежать від рН. Наочне уявлення про області термодинамічної стійкості дають діаграми рН-потенціал (діаграми Пурбе). Дані для золота при побудові цих діаграм приведені в табл. 2.13. Діаграми для різних водних розчинів приведені на рис.2.26...2.28.

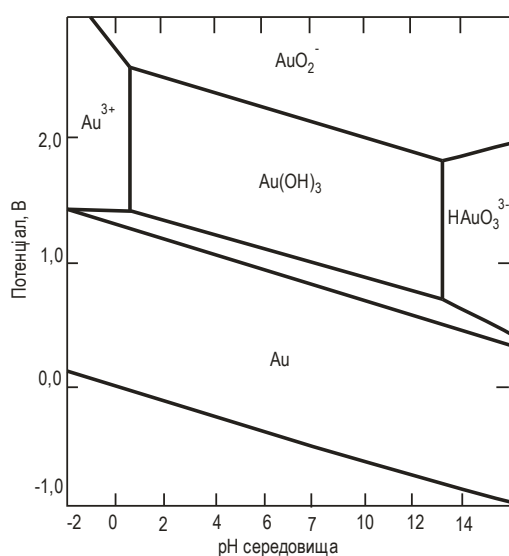


Рисунок 2.26 – Діаграма Пурбе для системи золото-вода для концентрації золота 10^{-4} М

(Пунктирними лініями обмежена область стійкості води).

Діаграма на рис.2.26 демонструє стійкість золота в широкому діапазоні рН за відсутності комплексоутворюючих лігандів. Іон Au^+ не приведено на діаграмі унаслідок спонтанно протікаючої реакції диспропорціонування:



На рис.2.27 приведена діаграма Пурбе для системи Au-CN- H_2O при $(\text{CN})=10^{-3}$ М. Заштрихована зона характеризує розчинність золота в даній системі в області стабільності води.

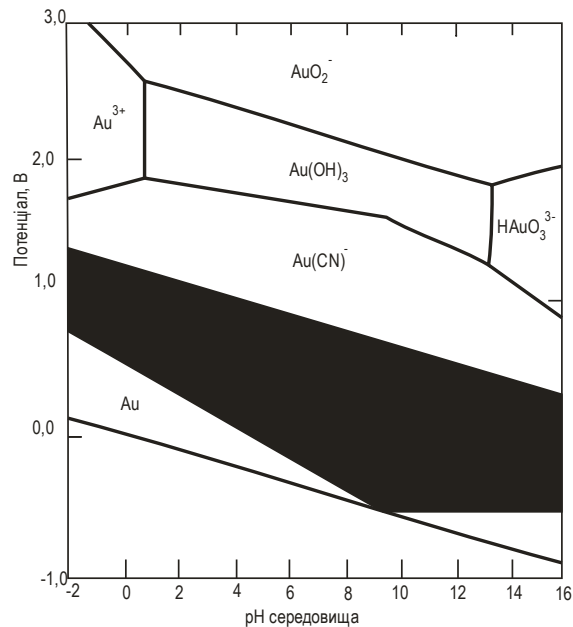


Рисунок 2.27 – Діаграма Пурбе для системи золото-ціанід при $(\text{Au})=10^{-4}$ М

На рис.2.28 аналогічні данні приведені для системи Au-Cl- H_2O , яка характерна для афінажного виробництва при $(\text{C})=10^{-2}$ М.

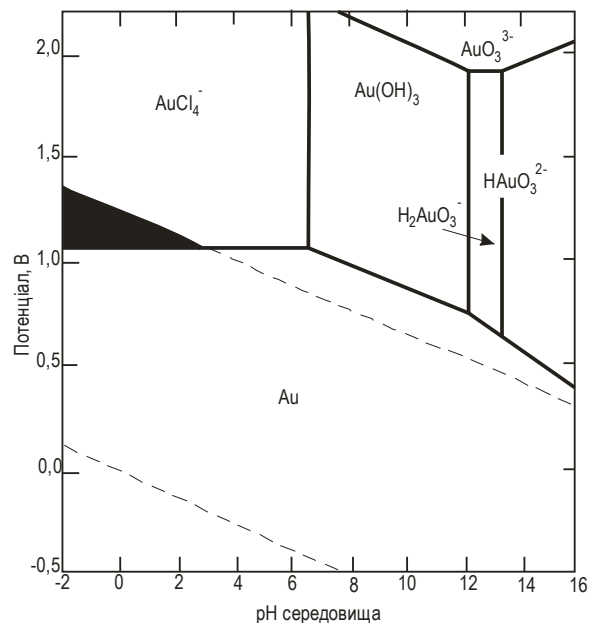


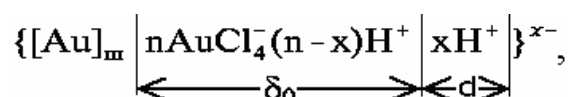
Рисунок 2.28 – Діаграма Пурбе для системи золото-хлорид при $(\text{Au})=10^5$ М.

З розгляду діаграми видно, що в області стійкого стану води утворення комплексного хлораніону золота можливе лише при високих концентраціях кислоти (заштрихована зона). Існування золота в даних умовах у вигляді аніону AuCl_2 неможливе з-за реакції диспропорціонування.

Таблиця 2.13 – Рівняння для побудови діаграм Пурбе для золота.

Рівноважна реакція	Рівнянні лінії
$\text{H}_3\text{AuO}_3 + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Au}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	$\lg[\text{H}_3\text{AuO}_3]/[\text{Au}^{3+}] = -3,43 + 2\text{pH}$
$\text{H}_2\text{AuO}_3^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_3\text{AuO}_3$	$\lg[\text{H}_2\text{AuO}_3^-]/[\text{H}_3\text{AuO}_3] = -11,74 + \text{pH}$
$\text{HAuO}_3^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{AuO}_3^-$	$\lg[\text{HAuO}_3^{2-}]/[\text{H}_2\text{AuO}_3^-] = -13,35 + \text{pH}$
$\text{AuO}_3^{3-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HAuO}_3^{2-}$	$\lg[\text{AuO}_3^{3-}]/[\text{HAuO}_3^{2-}] = -15,99 + \text{pH}$
$\text{Au}^{3+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Au}^+$	$E^0 = 1,41 + 0,0295 \lg[\text{Au}^{3+}]/[\text{Au}^+]$
$\text{H}_3\text{AuO}_3 + 3\text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Au}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	$E^0 = 1,502 - 0,0886 \text{pH} + 0,0295 \lg[\text{H}_3\text{AuO}_3]/[\text{Au}^+]$
$\text{H}_2\text{AuO}_3^- + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Au}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	$E^0 = 1,849 - 0,1182 \text{pH} + 0,0295 \lg[\text{H}_2\text{AuO}_3^-]/[\text{Au}^+]$
$\text{HAuO}_3^{2-} + 5\text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Au}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	$E^0 = 2,243 - 0,1477 \text{pH} + 0,0295 \lg[\text{HAuO}_3^{2-}]/[\text{Au}^+]$
$\text{Au}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e} \leftrightarrow 2\text{Au} + 3\text{H}_2\text{O}$	$E^0 = 1,457 - 0,0591 \text{pH}$
$2\text{AuO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Au}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$E^0 = 2,630 - 0,0591 \text{pH}$
$\text{Au}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ \leftrightarrow 2\text{Au}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	$\lg[\text{Au}^{3+}] = -2,08 + \text{pH}$
$2\text{H}_3\text{AuO}_3 \leftrightarrow \text{Au}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	$\lg[\text{H}_3\text{AuO}_3] = -5,53$
$2\text{H}_2\text{AuO}_3^- + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Au}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	$\lg[\text{H}_2\text{AuO}_3^-] = -17,24 + \text{pH}$
$2\text{HAuO}_3^{2-} + 4\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Au}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	$\lg[\text{HAuO}_3^{2-}] = -30,59 + 2 \text{pH}$
$\text{Au}^+ + \text{e} \leftrightarrow \text{Au}$	$E^0 = 1,692 + 0,059 \lg[\text{Au}^+]$
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e} \leftrightarrow \text{Au}$	$E^0 = 1,498 + 0,0197 \lg[\text{Au}^{3+}]$
$\text{H}_3\text{AuO}_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e} \leftrightarrow \text{Au} + 3\text{H}_2\text{O}$	$E^0 = -1,565 - 0,0591 \text{pH} + 0,0197 \lg[\text{H}_3\text{AuO}_3]$
$\text{H}_2\text{AuO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e} \leftrightarrow \text{Au} + 3\text{H}_2\text{O}$	$E^0 = 1,796 - 0,0788 \text{pH} + 0,0197 \lg[\text{H}_2\text{AuO}_3^-]$
$\text{HAuO}_3^{2-} + 5\text{H}^+ + 3\text{e} \leftrightarrow \text{Au} + 3\text{H}_2\text{O}$	$E^0 = 2,059 - 0,0985 \text{pH} + 0,0197 \lg[\text{HAuO}_3^{2-}]$
$\text{AuO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{e} \leftrightarrow \text{Au}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$E^0 = 2,507 - 0,2346 \text{pH} - 0,0591 \lg[\text{Au}^{3+}]$
$\text{AuO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ + \text{e} \leftrightarrow \text{H}_2\text{AuO}_3$	$E^0 = 2,395 - 0,0591 \text{pH} - 0,0591 \lg[\text{H}_3\text{AuO}_3]$
$\text{AuO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{e} \leftrightarrow \text{H}_2\text{AuO}_3^-$	$E^0 = 1,611 - 0,0591 \lg[\text{H}_2\text{AuO}_3^-]$
$\text{AuO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{e} \leftrightarrow \text{H}_2\text{AuO}_3^{2-} + \text{H}^+$	$E^0 = 0,0591 \text{pH} - 0,0591 \lg[\text{HAuO}_3^{2-}]$

При відновленні золота в розбавлених розчинах його солей, а також при електричному розпилюванні золота у воді, утворюються колоїдні розчини, забарвлення яких залежить від ступеня дисперсності частинок, а інтенсивність забарвлення - від їх концентрації. Частинки золота в колоїдному розчині негативно заряджені. Гідрофобний золь золота в солянокислому водному розчині можна представити схемою:



де $[Au]_m$ – ядро міцели (число атомів m залежно від умов може мінятися від декількох сот до мільйонів одиниць);

$AuCl_4^-$ – іони, що визначають негативний заряд колоїдної частинки золота і величину потенціалу адсорбційного шару завтовшки δ_0 ;

H^+ – протиіони, що визначають потенціал дифузійного шару (електрокінетичний потенціал), з яких x іонів знаходиться в розмитій частині подвійного шару товщиною d ;

n – кількість іонів $AuCl_4^-$, адсорбованих на поверхні ядра міцели, при цьому $n \ll m$.

У колоїдному і напівколоїдному стані в металургійних процесах золото може проявляти аномальні властивості: "зависати" в розчинах, проходячи через фільтри після операцій осадження, випаровуватися в значних кількостях з пилом і газами, що відходять в пірометалургійних операціях. Крім того, в цих випадках можуть спотворюватися результати випробування і аналізу на золото.

Гідрофобність золю золота визначає ще одну його властивість - легко переходити з осаду назад в розчин, тобто пептизуватися. У разі солянокислих розчинів як стабілізатор (пептизатор) золотовмісного золю виступатиме потенціаловизначальний аніон - $AuCl_4^-$.

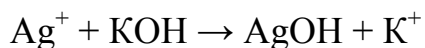
Аналогічно коагуляції, при пептизації не дотримується стехіометрія між вмістом пептизатора і кількістю пептизованого осаду; достатньо, щоб пептизатором було покрито 10...25 % площі осаду, що пептизується. Швидкість пептизації, як правило, росте при збільшенні температури і при перемішуванні.

Це ще раз підтверджує можливість утворення стабільних колоїдів золота в умовах афінажних виробництв, що використовують гідрохлорування і царськогорілчане розчинення при підвищених температурах і перемішуванні.

2.7 Хімічні властивості срібла

Срібло в з'єднаннях проявляє переважно ступінь окислення +1. Окислення до двовалентного стану може бути проведене дією озону або персульфату на солі срібла (I). Срібло (II) стійке переважно в комплексних з'єднаннях. Для срібла відомо також ступінь окислення +3. Іонний радіус срібла (I) рівний 0,113 нм. Срібло стійке по відношенню до кисню повітря, проте при підвищеній температурі і тиску утворює оксид Ag_2O . Оксид срібла можна отримати

нагріванням при 50...60 °С гідроксиду, який осаджують з розчинів солей срібла (I) лугами:



Срібло не реагує безпосередньо навіть при високих температурах з азотом і вуглецем, проте порівняно легко з'єднується з сіркою, утворюючи Ag_2S чорного кольору. При тривалому перебуванні на повітрі срібло темніє, що пояснюється утворенням тонкої плівки Ag під впливом сірководню, що знаходиться в атмосфері в незначних кількостях. З вільними галогенами срібло поволі реагує навіть при кімнатній температурі. Срібло не розчиняється у соляній і розбавленій сірчаній кислотах. Концентрована сірчана кислота діє на нього з виділенням сірчистого газу



Концентрована і розбавлена азотна кислота розчиняють срібло з утворенням нітрату срібла. Реакція з розбавленою кислотою відбувається по рівнянню

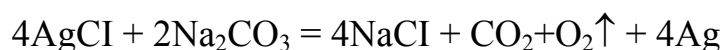


Розчини лугів не діють на металеве срібло. Величини стандартних потенціалів переходу $\text{Ag}^+ \leftrightarrow \text{Ag}^0$ для різних реакцій приведені в табл.2.14.

Таблиця 2.14 – Стандартні окислювально-відновлювальні потенціали $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$ при 25°C

Реакція	Потенціал, В
$\text{Ag}^+ + \text{e} = \text{Ag}$	0,7994
$\frac{1}{2} \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}^+ + \text{e} = \text{Ag} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	0,1172
$\frac{1}{2} \text{Ag}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} + \text{e} = \text{Ag} + \text{OH}^-$	0,3450
$\text{Ag}_2\text{O} + \text{Hg} = 2\text{Ag} + \text{HgO}$	0,2446
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2\text{e} = \text{Ag} + \text{CrO}_4^{2-}$	0,4468
$\text{AgN}_3 + \text{e} = \text{Ag} + \text{N}_3^-$	0,2933
$\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = 2\text{Ag} + \text{H}_2\text{S}$	-0,0362
$\text{AgCl} + \text{e} = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0,2223
$\text{AgBr} + \text{e} = \text{Ag} + \text{Br}^-$	0,0713
$\text{AgI} + \text{e} = \text{Ag} + \text{I}^-$	-0,1521

Хлорид срібла AgCl , білий сироподібний осад, зустрічається в природі під назвою рогове срібло (кераргірит). Хлорид срібла плавиться без розкладання при $455\text{ }^{\circ}\text{C}$. Не розчиняється у воді, легко розчиняється в розчинах ціаністого калію, тіосульфату натрію, роданіду калію, аміаку, в концентрованому розчині нітрату калію, а також в концентрованих розчинах соляної кислоти і нітрату срібла з утворенням комплексних іонів різного складу. При кип'ятінні з концентрованою сірчаною кислотою поволі розкладається з виділенням хлористого водню і утворенням нерозчинного в сірчаній кислоті сульфату срібла. При плавленні AgCl з карбонатами лужних металів відбувається розкладання з виділенням металевого срібла:



Розчинність AgCl у воді при $21\text{ }^{\circ}\text{C}$ складає $1,54\text{ мг/дм}^3$, а при підвищенні температури до $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ - збільшується до $21,7\text{ мг/дм}^3$.

Розчинність AgCl в розчинах соляної кислоти і хлоридів лужних металів менша, ніж у воді, проте при зростанні концентрації хлорид-іонів починає збільшуватися з-за переходу срібла в розчин у вигляді комплексних аніонів. Так, при концентрації $\text{KCl} > 1,5\text{M}$ в розчині переважно утворюється комплексний аніон AgCl_2^- , а при збільшенні концентрації $\text{KCl} < 1,5\text{M}$ переважає комплекс AgCl_4^{3-} ; у проміжній області концентрації KCl в розчині співіснують обидва ці комплекси, а також комплекс AgCl_3^{2-} . Дані, що характеризують стійкість різних з'єднань срібла з хлором, приведені в табл. 2.15, а ціанідів срібла - в таблиці 2.16.

Таблиця 2.15 – Добутки розчинності і константи стійкості галогені дів срібла.

Реакція	Потенціал, В
$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$	0,7994
$\frac{1}{2} \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}^+ + e = \text{Ag} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	0,1172
$\frac{1}{2} \text{Ag}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} + e = \text{Ag} + \text{OH}^-$	0,3450
$\text{Ag}_2\text{O} + \text{Hg} = 2\text{Ag} + \text{HgO}$	0,2446
$\text{AgCrO}_4 + 2e = \text{Ag} + \text{CrO}_4^{2-}$	0,4468
$\text{AgN}_3 + e = \text{Ag} + \text{N}_3^-$	0,2933
$\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{Ag} + \text{H}_2\text{S}$	- 0,0362
$\text{AgCl} + e = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0,2223
$\text{AgBr} + e = \text{Ag} + \text{Br}^-$	0,0713
$\text{AgI} + e = \text{Ag} + \text{I}^-$	- 0,1521

Таблиця 2.16 – Добутки розчинності ПР ціаніду срібла і константи стійкості комплексних ціанідів срібла.

Реакція	lgK або ПР
$\text{AgCl(тв)} = \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$	-9,77
$\text{AgCl(тв)} = \text{AgCl}$	-6,27
$\text{AgCl(тв)} + \text{Cl}^- = \text{AgCl}_2^-$	-4,38
$\text{AgCl(тв)} + 2\text{Cl}^- = \text{AgCl}_3^{2-}$	-4,12
$\text{AgCl} + 3\text{Cl}^- = \text{AgCl}_4^{3-}$	-4,52
$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}$	3,53
$\text{AgCl} + \text{Cl}^- = \text{AgCl}_2^-$	1,81
$\text{AgCl}_2^- + \text{Cl}^- = \text{AgCl}_3^{2-}$	0,31
$\text{AgCl}_3^{2-} + \text{Cl}^- = \text{AgCl}_4^{3-}$	-0,51
$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}$	5,70
$\text{Ag}^+ + 2\text{Cl}^- = \text{AgCl}_2^-$	5,24
$\text{Ag}^+ + 3\text{Cl}^- = \text{AgCl}_3^{2-}$	5,59
$\text{Ag}^+ + 4\text{Cl}^- = \text{AgCl}_4^{3-}$	5,90
$\text{AgCl(тв)} + \text{Ag}^+ = \text{AgCl}_2^+$	-4,56
$2\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}^+$	6,70

Багато солей срібла є малорозчинні. Виключення - нітрат AgNO_3 , в кристалічному стані має щільність $4,35 \text{ г/см}^3$; на повітрі поступово темніє з-за відновлення срібла, що широко використовується в кіно-, фотопромисловості. Нітрат срібла добре розчиняється у воді, розчинність його (%) при підвищенні температури складає:

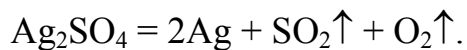
0 °C	20 °C	50 °C	100 °C
55,6	69,5	80,2	90,0

Аміакати срібла AgNH_3 і $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ утворюються при додаванні розчинів аміаку до розчинів солей срібла або при обробці нерозчинних AgCl , AgCN і ін. Дані про стійкість цих з'єднань приведені в табл.2.17.

Таблиця 2.17 – Константи стійкості аміакатів срібла при 25 °C

Реакція	lg K
$\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 = \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	7,22
$\text{Ag}^+ + \text{NH}_3 = \text{AgNH}_3^+$	3,32
$\text{AgNH}_3^+ + \text{NH}_3 = \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	3,92

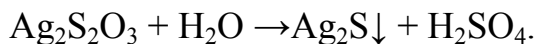
Сульфат срібла Ag_2SO_4 представлено безбарвними ромбічними кристалами з щільністю $5,45 \text{ г/см}^3$. При прожарюванні до 1000°C розкладається по реакції



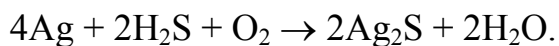
Розчинність у воді при 25 °С складає 0,80 г в 100 г. У розчині сірчаної кислоти розчинність вище унаслідок утворення малодисоційованих іонів AgSO_4 і $\text{Ag}(\text{SO}_4)_2^{3-}$.

Сульфід срібла Ag_2SO_3 утворюється при дії сульфіту натрію на розчин нітрату срібла у вигляді білого осаду, який при освітленні стає спочатку пурпурним, а потім чорним з-за відновлення іонів срібла до металу. При кип'ятінні у воді розкладається: $2\text{Ag}_2\text{SO}_3 = \text{AgSO}_4 + \text{SO}_2\uparrow + 2\text{Ag}$. Легко розчиняється в розчинах аміаку і мінеральних кислотах. При дії надлишку сульфід-іонів розчиняється з утворенням комплексних іонів AgSO_3^- , $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$, $\text{Ag}(\text{SO}_3)_3^{5-}$. Комплексний іон AgSO_3^- існує в дуже розбавлених розчинах; при середніх концентраціях Na_2SO_3 в розчині домінує аніон $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$.

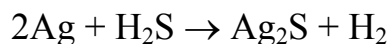
Тіосульфат срібла $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ випадає при додаванні розчину тіосульфату натрію до розчину нітрату срібла у вигляді білого важкорозчинного у воді осаду сульфід срібла, що поступово стає чорним з-за виділення:



Легко розчиняється в надлишку $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ з утворенням комплексних іонів AgS_2O_3^- , $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$, $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$. Залежно від умов, в рівновазі з названими іонами знаходяться також двоядерні і багатоядерні комплексні іони $\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{4-}$, $\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_4^{6-}$, $\text{Ag}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_4^{5-}$, $\text{Ag}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_5^{7-}$, $\text{Ag}_6(\text{S}_2\text{O}_8)_8^{10-}$. Сульфід срібла Ag_2S чорного кольору представляє найменше розчинну сіль срібла. Утворюється при дії сірководню на металеве срібло у присутності кисню повітря:



З-за малої розчинності Ag_2S і низького потенціалу срібла в цій системі реакції між Ag і H_2S може відбуватися також у відсутність кисню повітря по рівнянню



При дії кислот на сульфід срібла розчинення супроводжується

утворенням комплексних іонів $\text{Ag}(\text{SH})_2^-$.

Сульфід срібла не розчиняється в розчинах сульфідів і полісульфідів лужних металів і в розчинах мінеральних кислот, окрім азотної кислоти, взаємодія з якою відбувається по рівнянню:



Величини добутку розчинності опадів і константи стійкості з'єднань срібла з сірковмісними аніонами приведені в табл.2.18.

Таблиця 2.18 – Твори розчинності і константи стійкості з'єднань срібла з сірковмісними аніонами

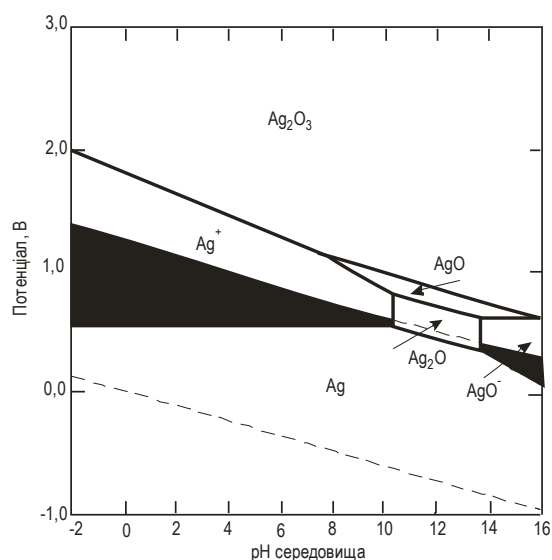
Реакція	lg K
$\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{тв}) = 2\text{Ag}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	-4,80
$\text{Ag}^+ + \text{SO}_4^{2-} = \text{AgSO}_4^-$	0,23
$\text{AgSO}_4^- + \text{SO}_4^{2-} = \text{Ag}(\text{SO}_4)_2^{3-}$	0,05
$\text{AgSO}_3(\text{тв}) = 2\text{Ag}^+ + \text{SO}_3^{2-}$	-13,82
$\text{Ag}^+ + \text{SO}_3^{2-} = \text{AgSO}_3^-$	5,4
$\text{AgSO}_3^- + \text{SO}_3^{2-} = \text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$	2,4
$\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-} + \text{SO}_3^{2-} = \text{Ag}(\text{SO}_3)_3^{5-}$	-0,21
$\text{Ag}^+ + 2\text{SO}_3^{2-} = \text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$	8,40
$\text{Ag}^+ + 3\text{SO}_3^{2-} = \text{Ag}(\text{SO}_3)_3^{5-}$	8,70
$\text{AgCl}(\text{тв}) + 2\text{SO}_3^{2-} = \text{Ag}(\text{SO}_3)_3^{3-} + \text{Cl}^-$	-1,24
$\text{Ag}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{AgS}_2\text{O}_3^-$	8,82
$\text{AgS}_2\text{O}_3^- + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	4,64
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$	0,69
$\text{Ag}^+ + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	13,30
$\text{Ag}^+ + 3\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$	13,52
$\text{AgCl}(\text{тв}) + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{AgS}_2\text{O}_3^- + \text{Cl}^-$	-1,36
$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{AgS}_2\text{O}_3\text{Cl}^{2-}$	10,15
$\text{Ag}^+ + \text{Br}^- + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{AgS}_2\text{O}_3\text{Br}^{2-}$	12,39
$\text{Ag}^+ + \text{I}^- + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{AgS}_2\text{O}_3\text{I}^{2-}$	24,57
$\text{Ag}_2\text{S}(\text{тв}) = 2\text{Ag}^+ + \text{S}^{2-}$	-50,16
$\frac{1}{2}\text{Ag}_2\text{S}(\text{тв}) + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{S}(\text{газ}) = \text{AgHS}$	-5,85
$\text{Ag}_2\text{S}(\text{тв}) + \text{H}^+ = 2\text{Ag}^+ + \text{HS}^-$	-35,2
$\text{AgHS} = \text{Ag}^+ + \text{HS}^-$	-26,05

З тіосечовиною срібло, аналогічно золоту, утворює катіонний комплекс $\text{Ag}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_2^{2+}$; $K_{\text{дис}} = 1,3 \cdot 10^{-13}$. У табл.2.19 приведені дані, необхідні при побудові діаграм Пурбе для водних розчинів срібла.

Таблиця 2.19 – Рівняння для побудови діаграм Пурбе для срібла

Рівноважна реакція	Рівняння лінії
$\text{AgO}^- + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{H}_2\text{O}$	$\lg[\text{AgO}^-]/[\text{Ag}^+] = -24,04 + 2\text{pH}$
$\text{Ag}^{2+} + \text{e} \leftrightarrow \text{Ag}^+$	$E^0 = -1,980 + 0,0591\lg[\text{Ag}^{2+}]/[\text{Ag}^+]$
$\text{AgO}^+ + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{H}_2\text{O}$	$E^0 = 1,998 - 0,06591\text{pH} + 0,0295\lg[\text{AgO}^+]/[\text{Ag}^+]$
$\text{AgO}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow \text{AgO}^-$	$E^0 = 1,288 + 0,0295\lg[\text{AgO}^+]/[\text{Ag}^-]$
$\text{AgO}^+ + 2\text{H}^+ + \text{e} \leftrightarrow \text{Ag}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	$E^0 = 2,016 - 0,1182\text{pH} + 0,0591\lg[\text{AgO}^+]/[\text{Ag}^{2+}]$
$\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow 2\text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$	$E^0 = 1,173 - 0,0591\text{pH}$
$2\text{AgO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow 2\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$E^0 = 1,398 - 0,0591\text{pH}$
$\text{Ag}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow 2\text{AgO} + \text{H}_2\text{O}$	$E^0 = 1,569 - 0,0591\text{pH}$
$\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow 2\text{Ag}^+ + \text{H}_2\text{O}$	$\lg[\text{Ag}^+] = 6,33 - \text{pH}$
$2\text{AgO}^- + 2\text{H}^+ \leftrightarrow 2\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$\lg[\text{AgO}^-] = -17,72 + \text{pH}$
$\text{AgO} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Ag}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	$\lg[\text{Ag}^{2+}] = -3,53 - 2\text{pH}$
$\text{Ag}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ \leftrightarrow 2\text{AgO}^+ + \text{H}_2\text{O}$	$\lg[\text{AgO}^+] = -11,10 - \text{pH}$
$\text{Ag}^+ + \text{e} \leftrightarrow \text{Ag}$	$E^0 = 0,799 + 0,0591\lg[\text{Ag}^+]$
$\text{AgO}^- + 2\text{H}^+ + \text{e} \leftrightarrow \text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$	$E^0 = 2,220 - 0,1182\text{pH} + 0,0591\lg[\text{AgO}^-]$
$\text{AgO} + 2\text{H}^+ + \text{e} \leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{H}_2\text{O}$	$E^0 = 1,772 - 0,1182\text{pH} - 0,0591\lg[\text{Ag}^+]$
$\text{AgO} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{AgO}^-$	$E^0 = 0,351 - 0,0591\lg[\text{AgO}^-]$
$\text{Ag}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 4\text{e} \leftrightarrow 2\text{Ag}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	$E^0 = 1,670 - 0,0886\text{pH} - 0,0295\lg[\text{Ag}^+]$
$\text{Ag}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 4\text{e} \leftrightarrow 2\text{AgO}^- + \text{H}_2\text{O}$	$E^0 = 0,960 - 0,0295\text{pH} - 0,0295\lg[\text{AgO}^-]$
$\text{Ag}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow 2\text{Ag}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	$E^0 = 1,360 - 0,1773\text{pH} - 0,0591\lg[\text{Ag}^{2+}]$

З розгляду рис.2.29 видно, що за відсутності окислювачів і комплексоутворюючих лігандів срібло, подібно золоту, у всій області стійкості води може знаходитися в стабільному металевому стані. Проте, на відміну від золота, окислення, що супроводжується утворенням Ag , може відбуватися в області рН від -2 до $+10$, а утворення аніону AgO^- – в області $\text{pH} > 14$.

Рисунок 2.29 – Діаграма Пурбе для системи срібло-вода при $(\text{Ag})=10^{-4}\text{М}$.

Як ясно з розгляду рис.2.30, поведінка срібла в розчинах ціаніду аналогічна золоту, в той же час срібло утворює ряд комплексів: $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$, $\text{Ag}(\text{CN})_4^{3-}$ з яких перший переважає. При значеннях рН вище 10 срібло окислюється, переходячи в розчин у вигляді $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ при $E = -0,2\text{В}$. Нижче $\text{pH} = 4$ $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ реагує з іонами водню, утворюючи простий нерозчинний ціанід AgCN . У кислому середовищі ($\text{pH} < 2,6$) AgCN розчиняється з утворенням Ag^+ і HCN .

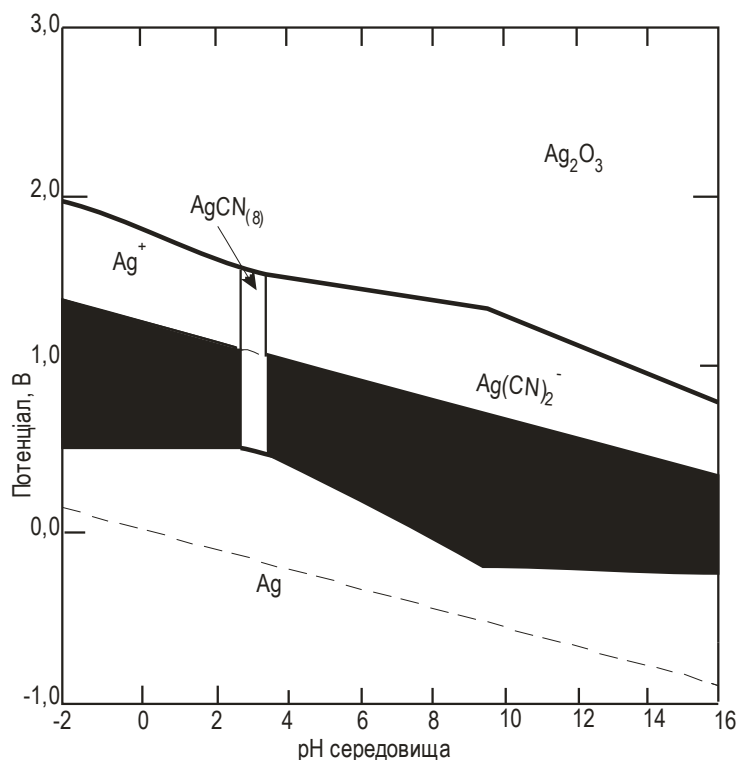


Рисунок 2.30 – Діаграма Пурбе для системи $\text{Ag-CN-H}_2\text{O}$ при $(\text{Ag}) = 10^{-4}\text{ М}$ і $(\text{CN}^-) = 10^{-3}\text{ М}$.

2.8 Хімічні властивості металів платинової групи

2.8.1 Загальні положення

Платинові метали - елементи 5-го і 6-го перехідних періодів Періодичної системи. Для них характерне заповнення 4d- і 5d-електронних орбіталей за наявності одного або двох s-електронів на вищих 5s- і 6s-орбіталах. Характеристика атомів платинових металів приведена в табл.2.20.

Таблиця 2.20 Характеристики атомів платинових металів

Характеристика	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Номер за порядком	44	45	46	76	77	78
Конфігурація зовнішніх електронних оболонок	$4d^75s^1$	$4d^85s^1$	$4d^{10}$	$5d^66s^2$	$5d^76s^2$	$5d^96s^1$
Число незпарованих електронів	4	3	0	4	3	2
Атомна маса	101,07	102,91	106,40	190,20	192,20	195,09
Атомний об'єм, см ³	8,27	8,29	8,87	8,38	8,53	9,10
Ефективний атомний радіус, нм	$Ru^{4+}=0,062$	$Rh^{3+}=0,075$ $Rh^{4+}=0,065$	$Pd^{4+}=0,064$	$Os^{4+}=0,065$	$Ir^{4+}=0,065$	$Pt^{4+}=0,064$
Потенціали іонізації, В	7,36; 16,76; 28,46	7,46; 18,07; 31,05	8,33; 19,42; 32,91	8,70; 19,00; (24,8)	9,00; 16,00; (26,70)	9,00; 18,56; (23,60)
Вірогідні ступені окислення	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, I, II, III, IV, VI
Характерні ступені окислення	III, IV, VI, VII, VIII	III	II	IV, VI, VII, VIII	III, IV	II, IV

Примітка. Цифри в дужках - вірогідні дані.

Деякі з'єднання рутенію і осмію багато в чому нагадують відповідні з'єднання заліза - елементу тієї ж групи 4-го періоду. Родій по поведінці в деяких металургійних процесах схожий з кобальтом, паладій і платина з нікелем.

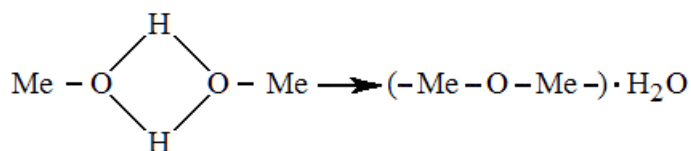
Схожість конфігурацій зовнішніх електронних оболонок в атомах платинових металів і близькість ефективних атомних радіусів обумовлює близькість хімічних властивостей елементів. Найбільші аналогії виявляються у елементів, що стоять в Періодичній системі один під одним: у рутенію і осмію, родію і іридію, паладію і платини. У елементів же тих, що стоять поряд по горизонталі, виявляються помітні відмінності у властивостях. Будучи елементами перехідних періодів, платинові метали характеризуються різними ступенями окислення. Тенденції до приєднання електронів у них немає, вони мають тільки металевий характер. Максимально можливі, а також характерні ступені окислення зростають зверху вниз по вертикалі (збільшується відстань зовнішніх електронних оболонок від ядра) і убують зліва направо по горизонталі (d-орбіталі поступово заповнюються електронами). Осмій і рутеній, які мають вісім зовнішніх електронів, здібні до прояву максимальних ступенів

окислення VII і VIII (особливо з киснем і оксигалогенідами). Ступінь окислення VI, характерна для рутенію, осмію і лише іноді для платини, іридію і родію, реалізується, головним чином, в кисневих з'єднаннях. Для рутенію, осмію, платини і іридію найбільше характерний ступінь окислення - IV, для родію - III, хоча ступінь окислення III досить часто зустрічається в з'єднаннях рутенію і іридію. Нижчі ступені окислення (II, I) у родію, рутенію, іридію, осмію зустрічаються рідше. В основному вони характерні для їх з'єднань з органічними лігандами. Ступені окислення I і 0 у всіх платинових металів реалізуються вельми рідко, - головним чином в карбонільних з'єднаннях.

Завдяки високим зарядам, невеликим іонним радіусам і наявності незаповнених d-орбіталей платинові метали є типовими комплексоутворювачами. Так, в розчинах всі їх з'єднання, включаючи прості (галогеніди, сульфати, нітрати), перетворюються на комплексні, оскільки в комплексоутворенні беруть участь іони з'єднань, що присутні в розчині, а також вода. Тому гідрометалургія платинових металів заснована на використанні їх комплексних з'єднань.

2.8.2 Оксиди і гідрооксиди

Процеси гідролізу різних простих і комплексних з'єднань благородних металів у водних розчинах приводять до утворення, як правило, аморфних осадів гідрооксидів $(Me(OH)_x \cdot (H_2O)_y) \cdot zH_2O$. У процесах їх кристалізації і обезводнення часто йде міжмолекулярне зшивання:



Як правило, синтезувати гідрооксиди стехіометричного складу не вдається. Склад і властивості гідрооксидів залежать від способу синтезу, складу початкових з'єднань, температури, рН середовища, способу сушки і часу витримки. Найважливіші з'єднання приведені в табл.2.21.

Таблиця 2.21 – Гідроксиди МПГ

Метал	З'єднання	Спосіб отримання	Колір, стан
Ru	Ru(OH) ₂	RuO ₄ + H ₂ O ₂ + спирт;	Чорний; аморфне
		RuCl ₆ ²⁻ + OH ⁻	
	RuNO(OH) ₃ ·2H ₂ O	RuNO(NO ₃) ₅ ·nH ₂ O+OH ⁻	Темно-рудий, тверде
Rh	Rh(OH) ₃	Rh(III)+OH ⁻	Лимонно-жовтий, аморфне
Pd	Pd(OH) ₂	PdCl ₄ ²⁻ + OH ⁻	Бурий, аморфне
	Pd(OH) ₂ або PdO ₂ ·2H ₂ O	PdCl ₆ ²⁻ + OH ⁻	Темно-червоний, аморфне
Os	Os(OH) ₄	OsCl ₆ ²⁻ + OH ⁻	Чорний, аморфне
	K ₂ [OsO ₂ (OH) ₄]	OsO ₄ + KOH + спирт	Фіолетовий, кристалічне
Ir	Ir(OH) ₄	IrCl ₆ ²⁻ + OH ⁻	Темно-синій, аморфне
Pt	PtO ₂ ·4H ₂ O	—	Світло-жовтий, аморфне
	PtO ₂ ·3H ₂ O	—	Жовтий, аморфне
	PtO ₂ ·H ₂ O	—	Чорний, кристалічне
	K ₂ [Pt(OH) ₆]	K ₂ [PtCl ₆] + KOH PtO ₂ ·3H ₂ O + KOH	Жовто-зелений, кристалічні

Всі гідроксиди металів нерозчинні у воді, свіжоосаджені розчиняються в кислотах (з утворенням відповідних ацидокомплексів) і лугах. Відомі комплекси, що містять гідроксогрупи аніонів, наприклад (Pt(OH)₆)²⁻, (OsO₂(OH)₄)²⁻, розчинні у воді, лугах і кислотах. Прожаренням відповідних гідроксидів можна отримати оксиди благородних металів полімерної будови. Склад і деякі властивості найважливіших оксидів приведені в табл.2.22. Відкриття металевої провідності у RuO₂ привело до встановлення кореляції між електронною конфігурацією і типом провідності в простих і змішаних оксидах платинових металів: напівпровідниковий тип у оксидів з d⁶-и d⁸-рівнем, металевий тип - з d⁴- і d⁵-рівнем.

Таблиця 2.22 – Оксиди МПГ

Метал	З'єднання	Спосіб отримання	Колір, стан	Температура, °С	Розчинність	$\Delta H_{298}^0 \times 10^{-6}$, Дж/(моль·К)
Ru	RuO ₂	(NH ₄) ₂ [RuCl ₆]+O ₂ , 500 °С (NH ₄) ₂ [RuNOCl ₅]+O ₂ , 500 °С	Темно-синій, кристалічне	930...950 (роз.)	Н/р в Н ₂ О, кислотах, лугах	219,8
	RuO ₄	K ₂ [RuO ₄] + KOH + Cl ₂	Золотисто-жовтий, кристалічне	25,5 (пл.), 27(субл.)	Р/в в Н ₂ О (21,62 г/дм ³), органічних розчинах	309,8
Rh	Rh ₂ O ₃	Rh(OH) ₃ ,	Чорний, кристалічне	770 (полім.)	Н/р в Н ₂ О	285,9
		Rh або RhCl ₃ , 600 °С		1060 (роз.)		
Pd	PdO	Pd + O ₂	Чорно-зелений, кристалічне	805 (роз.)	Н/р в Н ₂ О, в царський горілці, конц. НВг	87,92
		Pd(OH) ₂ , 500 °С				
		PdO ₂ , 200 °С				
Os	OsO ₄	Os + O ₂ , 500 °С	Блідно-жовтий	40,6 (пл.), 131 (кип.)	Р/в в Н ₂ О(7,24%), кислотах, органічних розчинах, лугах;	383,9
	OsO ₂	Os(OH) ₄ , 200 °С	Чорний, кристалічне	650 (роз.)	Н/р в Н ₂ О	259,5
	K ₂ [OsO ₃ N]	OsO ₂ +KOH + NH ₄ OH _{конц}	Чорний, кристалічне	> 200 (роз.)	Р/в в Н ₂ О, спирті, HCl	—
Ir	IrO ₂	Ir + O ₂	Чорний, кристалічне	1100(роз.)	Н/р в Н ₂ О, кислотах, лугах	184,2
		Ir(OH) ₄ , 350 °С				
Pt	PtO	Pt(OH) ₂ , 500°С, N ₂	Чорний, летуче	1100 (роз.); 560 (роз.) в Н ₂ О	Н/р в Н ₂ О, HCl, р/в в царський горілці	71,17
	PtO ₂	PtO ₃ , 175 °С	Коричневий, летуче	620 ±10 (роз.)	Н/р в Н ₂ О, HCl, царський горілці	133,9

Прийняті скорочення: субл. – сублімація; пл. – плавлення; кип. – кипіння; роз. – розкладання; полім. – поліморфний перехід;
Н/р – не розчинимо; Р/в – розчинимо; С/р – слабо розчиняємо; Д/р – добре розчиняємо.

Це дозволило здійснити синтез резистивних матеріалів із заданими властивостями для сучасної техніки. На рис.2.31 та рис. 2.32 приведені діаграми Пурбе для систем Pt-H₂O і Pd-H₂O.

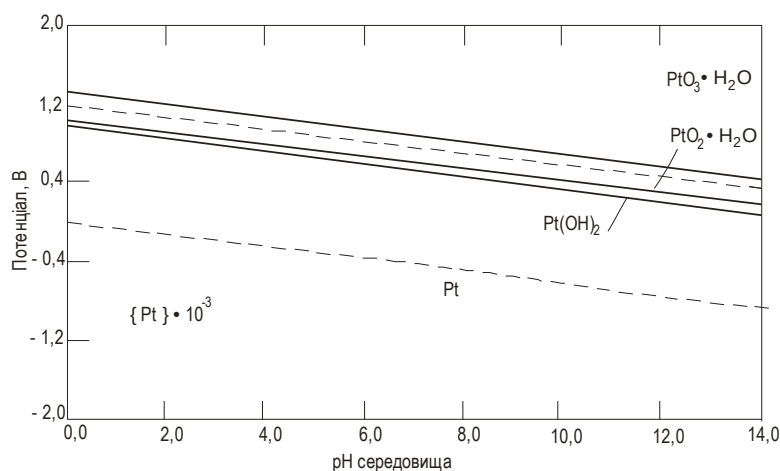


Рисунок 2.31 – Діаграма E^o-рН для системи Pt-H₂O

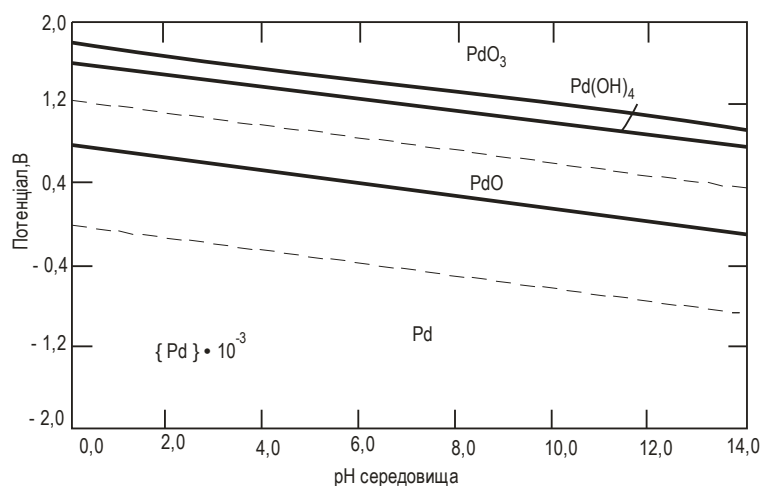


Рисунок 2.32 – Діаграма E^o-рН для системи Pd-H₂O

2.8.3 Сульфіди, селеніди і телуриди

Халькогеніди благородних металів утворюються при взаємодії в розчинах відповідних іонів благородних металів з S²⁻, Se²⁻, Te²⁻, а також можуть бути отримані при зпиканні суміші тонкоподрібнених елементів. У кристалічному стані для багатьох халькогенідів характерне утворення різних модифікацій, властивості яких помітно відрізняються. У кристалічному стані халькогеніди благородних металів нерозчинні у воді, мінеральних кислотах, що не володіють оки-

слювальними властивостями, лугах. Свіжоосаджені тонкодисперсні осади можна розчинити в кислотах у присутності окислювача. Найбільш характерні халькогеніди благородних металів представлені в табл.2.33.

Таблиця 2.23 – Сульфіди, селеніди, телуриди платинових металів

Метал	Сульфіди	Селеніди	Телуриди
Ru	RuS_2	RuSe_2	RuTe_2
Rh	RhS , Rh_2S_2 , RhS_2 , Rh_2S_5 , Rh_3S_8	RhSe , Rh_2Se_3 , RhSe_2 , Rh_2Se_5 , Rh_3Se_8	RhTe , Rh_2Te_3 , RhTe_2 , Rh_2Te_5
Pd	Pd_4S , Pd_3S , Pd_2S , PdS , PdS_2	Pd_4Se , Pd_2Se , PdSe , PdSe_2	Pd_4Te , Pd_3Te , Pd_2Te , PdTe , PdTe_2
Os	OsS_2	OsSe_2	OsTe_2
Ir	IrS , Ir_2S_3 , IrS_2 , Ir_3S_8	IrSe_3 , Ir_3Se_8	IrTe_2 , Ir_3Te_8
Pt	PtS , PtS_2	$\text{PtSe}_{0,8}$, PtSe , PtSe_2	PtTe , PtTe_2

2.8.4 Прості галогеніди

У табл.2.24 представлені прості фториди і хлориди.

Галогеніди благородних металів утворюються при взаємодії тонкодисперсних металів і їх солей, а також при прожаренні комплексних з'єднань в інертній атмосфері або в атмосфері відповідного галогену. Отримані з водних розчинів, вони містять в своєму складі воду, при видаленні якої починається руйнування галогеноз'єднань. У кристалічному стані безводні прості галогеніди є полімерними ланцюгами, що зв'язані галогеномістками. З фтором характерне утворення з'єднань у вищих ступенях окислення, з йодом - в нижчих.

2.8.5 Комплексні з'єднання

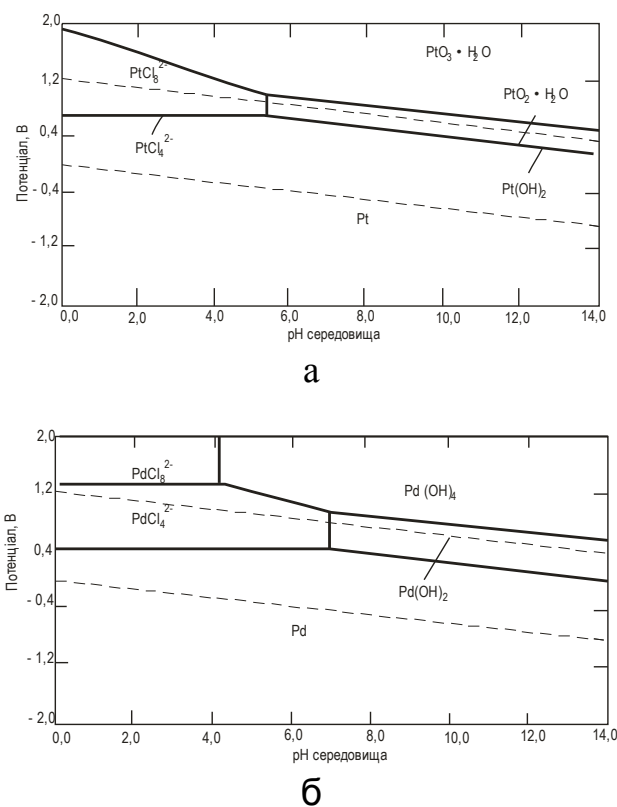
Відомі численні класи комплексних з'єднань благородних металів, в яких лігандами є кислотні залишки (ацидоліганди): F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$, NCS^- , CN^- , CH_3COO^- , NO_3^- , OH^- і нейтральні молекули H_2O , NH_3 , CO , NO , N_2 , C_2H_4 , NH_2CH_2 , CH_2NH_2 , $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, CH_3SOCH_3 .

Таблиця 2.24 Бінарні хлориди благородних металів

Метал	З'єднання	Спосіб отримання	Колір, стан	Температура, °C	Розчинність
Ru	RuCl_2	$\text{Ru} + \text{Cl}_2, 350 \dots 850 \text{ }^\circ\text{C}$	Рудий порошок або чорні кристали	500 (полім.); 830 (роз. в Cl_2); 460 (в O_2); 220 (в H_2)	Н/р в воді, кислотах, лугах, органічних розчинниках
	$\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Відновлення RuOHCl_3	Рудий порошок	220 (роз.)	Р/в в воді, кислотах, лугах
Rh	RhCl_3	$\text{Rh} + \text{Cl}_2, >300 \text{ }^\circ\text{C}$	Червоні кристали	680 (пл.) 920 (роз. в Cl_2)	Н/р в воді
	$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Rh}(\text{OH})_3 + \text{HCl}$	Червоні кристали	105 (пл.) 180 (роз.)	Р/в в воді
Pd	$(\text{PdCl}_2)_n$	$\text{Pd} + \text{Cl}_2, 500 \text{ }^\circ\text{C}$	Червоні кристали	680 (пл.) 980 (роз. в Cl_2) 920 (в N_2) 780 (в O_2)	Н/р в воді, Р/в в HCl , HNO_3
	$\text{PdCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{Pd} + \text{HNO}_3 + \text{HCl}$	Темно-червоні кристали	—	Р/в в воді
Os	OsCl_4	$\text{Os} + \text{Cl}_2, 600 \text{ }^\circ\text{C}$	Червоні кристали	—	Руйнується водою
	OsCl_3	Відновлення OsCl_4	Гігроскопічний порошок	—	Р/в в воді
Ir	IrCl_3	$\text{Ir} + \text{Cl}_2, 450 \dots 750 \text{ }^\circ\text{C}$	Оливково-зелений порошок	795 (роз. в Cl_2) 760 (в Ar) 670 (в O_2)	Н/р в воді, кислотах, лугах, органічних розчинниках
	$\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		Темно-зелені кристали	—	Р/в в воді, кислотах
Pt	PtCl_4	$\text{Pt} + \text{Cl}_2, 250 \dots 300 \text{ }^\circ\text{C}$ $\text{H}_2[\text{PtCl}_3], 300 \text{ }^\circ\text{C}$	Гігроскопічний рудий порошок	250(роз. в O_2) 370(в Cl_2)	Р/в в воді(67%), кислотах, ацетоні
	PtCl_2	$\text{Pt} + \text{Cl}_2, > 300 \text{ }^\circ\text{C}$ $\text{H}_2[\text{PtCl}_2], 360 \text{ }^\circ\text{C}$	Світло-рудий порошок	580(роз. в Cl_2)	Н/р в воді, органічних розчинниках

Центральний іон комплексного з'єднання може знаходитися в різних ступенях окислення. У табл.2.25 представлені з'єднання, з якими технологам найчастіше доводиться зустрічатися на практиці.

Хлоркомплекси утворюються в процесах жидкофазного і твердофазного хлорування у присутності хлоридів лужних металів і неметалів, напівпровідників, відходів і руд, що містять благородні метали, а також при розчиненні благородних металів в царській горілці. Такі комплекси найчастіше використовуються як початкові при синтезі різних з'єднань. Вони застосовуються для отримання каталізаторів в гетерогенних і гомогенних процесах, при отриманні порошків благородних металів різної дисперсності і так далі. Діаграми Пурбе для цих систем приведені на рис.2.34.



а) Pt-Cl-H₂O; б) Pd-Cl-H₂O; {M}=10⁻⁶ {Cl⁻}=1,0

Рисунок 2.34 – E°-pH діаграми для систем

Сульфатоконкомплекси благородних металів (табл. 2.26) утворюються в процесах сірчаноокислотного вибугоування руд, напівпродуктів різних матеріалів у присутності окислювачів, тому вони важливі як для технологів, так і для аналітиків, крім того, сульфатоконкомплекси успішно використовують для приготування електролітів при отриманні покриття платиновими металами.

Таблиця 2.25 Хлорокомплекси МПГ

Метал	З'єднання	Спосіб отримання	Колір, стан	Температура, °С	Розчинність
1	2	3	4	5	6
Ru	$(\text{NH}_4)_2[\text{RuCl}_6]$	$\text{RuO}_4 + \text{HCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$	Чорний, кристалічне	360 (роз.)	С/р в воді; Р/в в кислотах;
	$\text{K}_2[\text{RuH}_2\text{OCl}_5]$	$\text{K}_4[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}] + \text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Темно-червоний, кристалічне	270 (роз.)	Д/р в воді, кислотах
	$\text{K}_4[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$\text{RuO}_4 + \text{HCl} + \text{KCl}$	Темно-руде, кристалічне	>140 (роз.)	Р/в в воді
	$\text{K}_3[\text{RuCl}_6]$	$\text{Ru} + \text{Cl}_2 + \text{KCl}$	Темно-червоний порошок	475 (полім.); 850 (роз. в Cl_2 , Ar); 520 (в O_2)	Д/р в воді, кислотах
	$\text{K}_2[\text{RuCl}_6]$	$\text{K}_2[\text{RuH}_2\text{OCl}_5] + \text{HCl} + \text{Cl}_2$ $\text{Ru} + \text{Cl}_2 + \text{KCl}$	Чорний, кристалічне	775 (роз. в Cl_2); 705 (в Ar); 540 (в O_2)	Сл/р в воді, кислотах
Rh	$\text{K}_2[\text{RhCl}_6]$	$\text{Rh} + \text{KCl} + \text{Cl}_2$	Рубіновий, кристалічне	510 (полім.); 855 (роз. в Cl_2 , Ar); 710...770 (в O_2)	Д/р в воді
	$\text{K}_2[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]$	$\text{K}_3[\text{RhCl}_6] + \text{H}_2\text{O}$	Рубіновий, кристалічне	240 (роз.)	Теж
	$(\text{NH}_4)_3[\text{RhCl}_6]$	$\text{K}_2[\text{RhCl}_6] + \text{H}_2\text{O}$	Червоний, кристалічне	-	Теж
Pd	$\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$	$\text{H}_2[\text{PdCl}_4] + \text{KCl}$	Золотисто-жовтий. кристалічне	525 (пл.)	Д/р в воді; С/р в спирту
	$\text{K}_2[\text{PdCl}_6]$	$\text{K}_2[\text{PdCl}_4] + \text{HCl} + \text{Cl}_2$	Цегляно-червоний, кристалічне	380...425 (роз.)	С/р в воді, NH_4Cl , спирту, кислотах
	$(\text{NH}_4)_2[\text{PdCl}_4]$	$\text{H}_2[\text{PdCl}_4] + \text{NH}_4\text{Cl}$	Світло-рудий. кристалічне	100 (роз.)	Р/в в воді, спирту
Os	$\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$	$\text{Os} + \text{KCl} + \text{Cl}_2$ $\text{OsO}_4 + \text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{KCl}$	Рудо-червоний, кристалічне	> 600(роз.)	Р/в в воді; Н/р в спирту
	$(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]$	$\text{OsO}_4 + \text{HCl} + \text{FeCl}_2$ - кипіння і осадження NH_4Cl	Рудо-червоний, кристалічне	508 (роз.)	С/р в воді

Продовження табл. 2.25

1	2	3	4	5	6
Ir	$K_2[IrCl_6]$	$Ir + Cl_2 + KCl, 500^\circ C$	Чорний, кристалічне	850 (роз. в Cl_2); 780 (в Ar); 680 (в H_2O)	С/р в воді
	$K_2[Ir(H_2O)Cl_5]$	$K_3[IrCl_6] + H_2O$	Світло-зелений порошок	300 (роз.)	Д/р в воді
Ir	$K_3[IrCl_6]$	$Ir + Cl_2 + KCl$	Оліwkово- зелений, кристалічне	485 (полім.); 935 (роз. в Cl_2); 850 (в Ar) 715...775 (в O_2)	Д/р в воді
	$(NH_4)_2[IrCl_6]$	$H_2[IrCl_6] + NH_4Cl$	Чорний, кристалічне	440 (роз.)	С/р в воді
Pt	$K_2[PtCl_4]$	$K_2[PtCl_6] + NH_2 = (NH_2)_2SO_4, 100^\circ C$	Червоний, кристалічне	475 (роз.)	Р/в в воді, органічних розчинниках
	$K_2[PtCl_6]$	$H_2[PtCl_2] \cdot 6H_2O + KCl$ $Pt + Cl_2 + KCl, 500^\circ C$	Жовтий, кристалічне	850 (роз. в Cl_2); 775 (в Ar); 750 (в O_2)	С/р в воді (1,12 % при $20^\circ C$)
	$(NH_4)_2[PtCl_6]$	$H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O + NH_4Cl$	Блідо-жовтий, кристалічне	215 (роз.)	С/р в воді (0,77 % при $25^\circ C$)
	$H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$	$Pt + HNO_3 + HCl$	Жовто-оранжевий	230 (роз.)	Д/р в воді

Таблиця 2.26 Сульфатоконплеси МПГ

Метал	З'єднання	Спосіб отримання	Колір, стан	Розчинність
Ru	$[\text{Ru}_4(\text{SO}_4)_6\text{O}_2(\text{OH})_4]^{4-}$	$\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4, 170 \dots 200 \text{ }^\circ\text{C}$	Зелений	—
	$[\text{Ru}_4(\text{SO}_4)_6\text{O}_6]^{10-}$	$\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4, >200 \text{ }^\circ\text{C}$	Бурий	—
	$[\text{Ru}_3\text{O}(\text{SO}_4)_9]^{8-}$	$\text{K}_4[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}] + \text{H}_2\text{SO}_4$	Зелений	—
Rh	$[\text{Rh}_2\text{O}(\text{SO}_4)_4(\text{HSO}_4)_2]_n^{6n-}$	$\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{SO}_4, 200 \text{ }^\circ\text{C}$	Жовтий	—
	$\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	$\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{SO}_4, t_{\text{комн.}}$	Жовтий сульфат	—
	$[\text{Ru}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_4\text{H}_2\text{O}]_n^{2n-}$	$\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{SO}_4, 170 \dots 200 \text{ }^\circ\text{C}$	Зелений	—
	$\text{Ru}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Випарювання досуха водного розчину жовтого сульфату	Червоний сульфат	—
Pd	PdSO_4 $\text{PdSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{PdO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, або Pd , або $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$, або $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$, $\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \text{H}_2\text{SO}_4$ $t_{\text{кип}}$	Темно-червоний Червоно-рудий, кристалічне	н/р в конц. H_2SO_4 р/в в воді
	$\text{PdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Pd} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$	Оливково-зелений, кристалічне	—
Ir	$(\text{NH}_4)_4[\text{Ir}_3\text{N}(\text{SO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_3]$	$(\text{NH}_4)_3[\text{IrCl}_5] + \text{H}_2\text{SO}_4, 280 \dots 300 \text{ }^\circ\text{C}$	Зелений, кристалічне	р/в в воді, H_2SO_4
	$\text{K}_{10}[\text{Ir}_3\text{O}(\text{SO}_4)_9]$	$\text{K}_3[\text{IrCl}_6] + \text{H}_2\text{SO}_4, 280 \dots 300 \text{ }^\circ\text{C}$	Сине-зелений, кристалічне	р/в в воді, H_2SO_4
	$\text{K}_4[\text{Ir}_3\text{O}(\text{SO}_4)_6(\text{H}_2\text{O}_3)]$	$\text{K}_{10}[\text{Ir}_3\text{O}(\text{SO}_4)_9] + \text{H}_2\text{O}, 300 \text{ }^\circ\text{C}$	Зелений, кристалічне	р/в в воді
Pt	$\text{H}_2[\text{Pt}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Pt} + \text{H}_2\text{SO}_4 \\ \text{H}_2[\text{PtCl}_8] + \text{H}_2\text{SO}_4 \\ \text{PtS}_2 + \text{HNO}_3 \text{H}_2[\text{Pt}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O}_2)] + \text{H}_2\text{O} \end{array} \right.$	—	р/в в воді, H_2SO_4
	$\text{H}[\text{PtSO}_4(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}]$	$\text{H}_2[\text{Pt}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2] + \text{H}_2\text{O}$	—	—

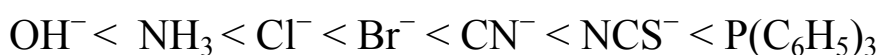
Нітрокомплекси, що містять групу NO_2 , координовану через азот, утворюються в процесах нітрації різних солей або матеріалів (табл.2.27).

Вони застосовуються в афінажі платинових металів і в аналітичній практиці. Аміакати платинових металів, золото і срібло успішно використовуються для відділення їх від неблагородних металів, отримання металів високого ступеня чистоти, в аналітичній і лабораторній практиці, багато аміакатів проявляють біологічну активність і знайшли застосування в медицині (табл. 2.28).

Особливий інтерес мають карбоніли платинових металів, що утворюються в процесах твердофазного і жидкофазного карбонілювання різних напівпродуктів, матеріалів і солей платинових металів (табл. 2.29).

Такі з'єднання знаходять все більше широке застосування як каталізатори, а також початкові матеріали для нанесення плівок і покриття благородними металами з газової фази. На відміну від інших благородних металів, при нітрації рутеній- і осмійвмісних напівпродуктів, концентратів, матеріалів і з'єднань утворюються дуже стійкі нітрозоконплексні з'єднання вказаних елементів (табл. 2.30).

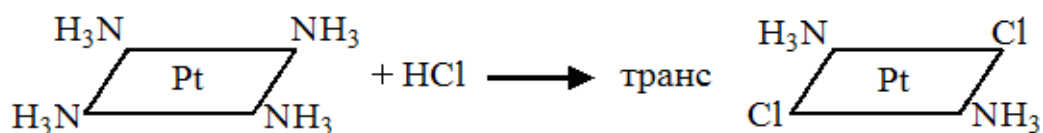
Реакції взаємодії металів платинової групи і їх з'єднань схемний представлені на рис.2.35-2.40. Напрям реакцій заміщення лігандів у внутрішній сфері координаційних з'єднань платинових металів визначається закономірністю трансвпливу, відкритою Черняєвим. Для комплексів платини (II) ряд σ -трансовпливу записується так:



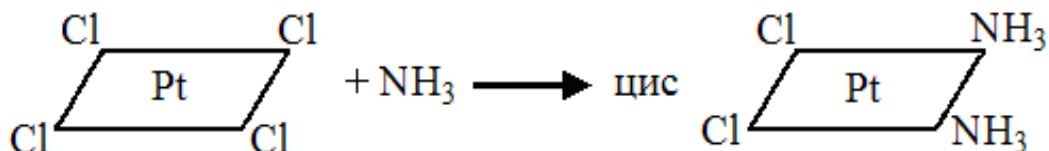
Кожен подальший член ряду витісняє з внутрішньої сфери комплексу попередній в рівних умовах.

Ця закономірність відкрила перспективи в розробці теорії направленого синтезу координаційних з'єднань платинових металів із заздалегідь заданими властивостями, заданої будови.

Наприклад, реакція взаємодії:

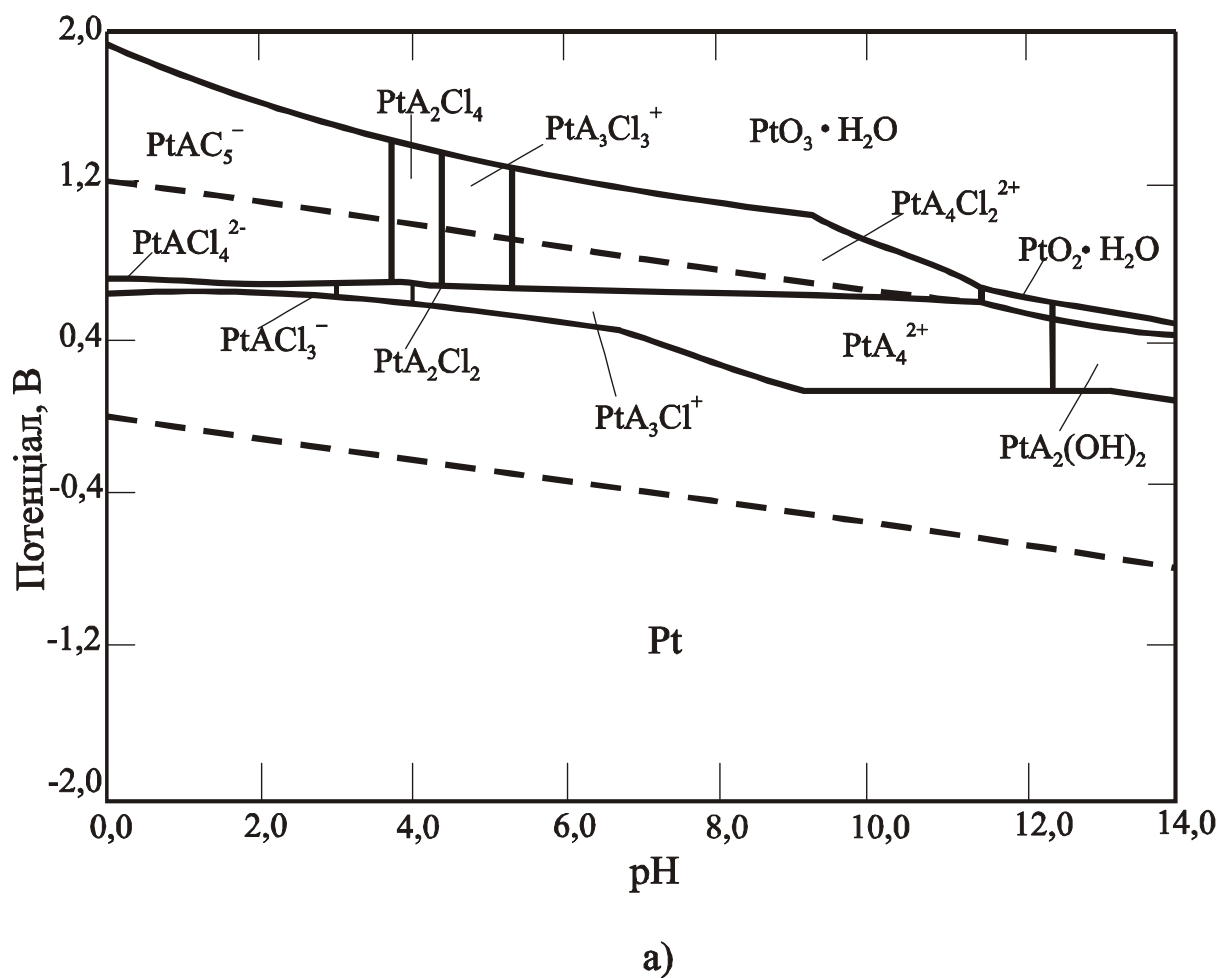


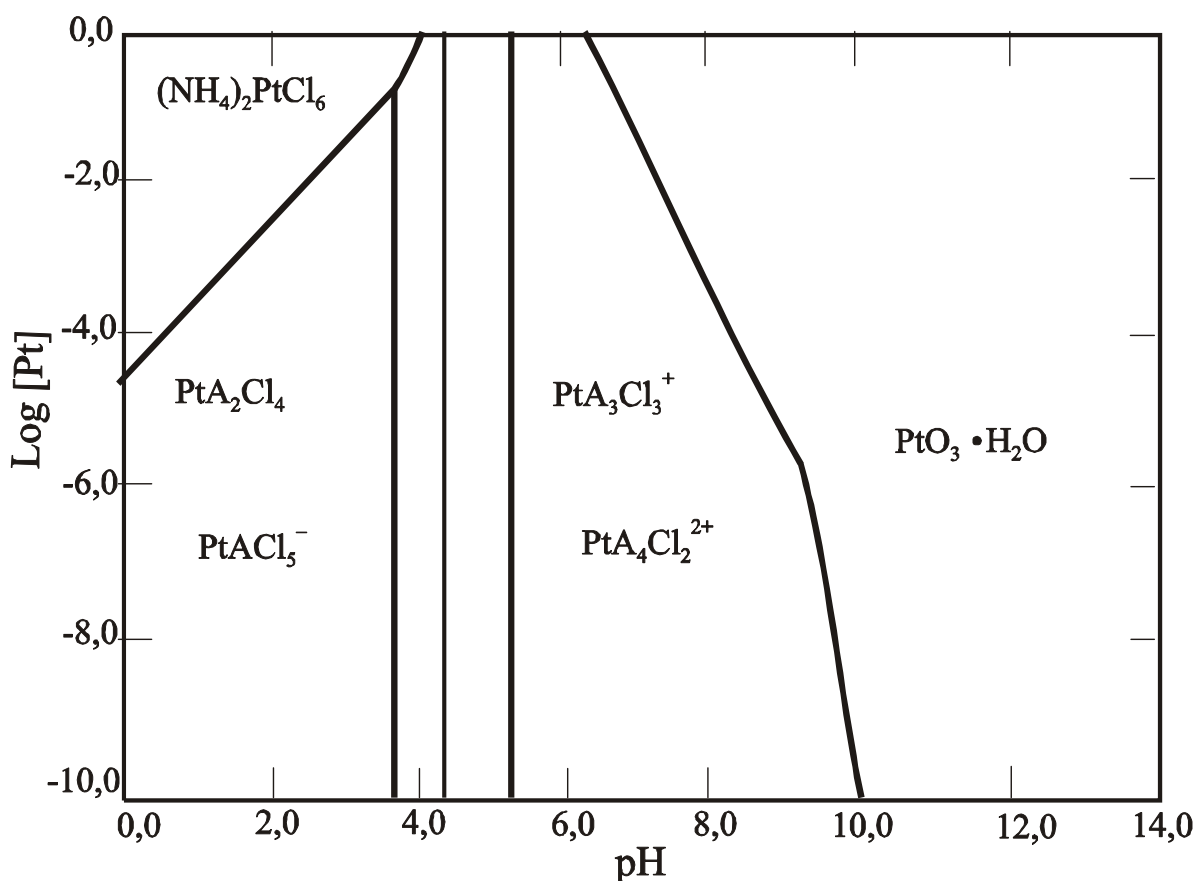
приводить до утворення діамінодіхлороплатинату (II) - транс-ізомеру. А реакція взаємодії:



приводить до утворення аналогічного цис-ізомеру

На рис.2.41а приведена діаграма Пурбе, що характеризує поведінку платини в змішаній системі $\text{NH}_3\text{-Cl-H}_2\text{O}$.





б)

а) Потенціал E^0 -pH; $[Pt] = 10^{-6}$; $(NH_3 + NH_4) = (Cl^-) = 1,0$;

б) $\log [Pt]$ -pH; $E^0 = 1$ В; $(NH_3 + NH_4) = (Cl^-) = 1,0$

Рисунок 2.41 – Діаграми рівноваги для систем Pt-NH₃-Cl-H₂O

В цьому випадку спостерігається утворення з'єднань трьох типів: хлорокомплексів, аміних (відзначаємих позначкою «А») і хлороамінних комплексів. Відповідні цій діаграмі дані приведені на рис. 2.41 б в координатах $\log[Pt]$ -pH, звідки видно, що в лівому верхньому кутку діаграми стабільний гексахлороплатинат амонію (у вигляді осаду). Це з'єднання виділяють при афінажі платини класичним методом: осадження-повторне розчинення.

Контрольні питання до глави 2

1. Фізичні властивості золота і срібла?
2. Застосування сплавів золота і срібла?
3. Фізичні властивості МПГ?
4. Сплави МПГ?
5. Таврування і проби БМ?
6. Основні хімічні властивості БМ ?

Таблиця 2.27 – Нітрокомплекси платинових металів

Метал	З'єднання	Спосіб отримання	Колір, стан	Розчинність
Ru	$\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	–	Оранжевий, кристалічне	Р/в в воді, ацетоні і спирті
Rh	$\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$	$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{NaNO}_2$	Білий, кристалічне	Р/в в воді (40% при 25 °С)
	$\text{Na}(\text{NH}_4)_2[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$	$\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6] + \text{NH}_4\text{Cl}$	Білий, кристалічне	Р/в в воді (0,215 % при 25 °С), сіль калію, змішані солі – С/р в воді
Pd	$\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$	$\text{K}_2[\text{PdCl}_4] + \text{KNO}_3$	Світло-жовтий, кристалічне	Д/р в воді
Os	$\text{Na}_2[\text{OsNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2[\text{OsCl}_6] + \text{NaNO}_2$ без доступу повітря	Жовтий, кристалічне	Р/в в воді
Ir	$\text{Na}_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$	–	Білий, кристалічне	Д/р в воді
	$\text{K}_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$	$\text{H}_2[\text{IrCl}_6] + \text{KNO}_2$	Білий, кристалічне	С/р в воді, спирті, ефірі
Pt	$\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$	$\text{K}_2[\text{PtCl}_4] + \text{KNO}_2$	Без кольору, кристалічне	Д/р в воді, спирті, ефірі
	$\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_6]$	$\left. \begin{array}{l} [\text{PtCl}_4]^{2-}, \\ \text{або} \\ [\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]^{2-} \end{array} \right\} + \text{HNO}_3$	Без кольору, кристалічне	Д/р в воді, Н/р в спирті, ефірі

Таблиця 2.28 – Комплексні аміакати платинових металів

Метал	З'єднання	Спосіб отримання	Колір, стан	Температура роз., °C	Розчинність
Ru	$[\text{Ru}_3\text{O}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$	Червоний, кристалічне	–	Д/р в воді
	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]\text{Cl}_2$	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+} + \text{NH}_2 - \text{NH}_2$ або NaN_3	Червоний, кристалічне	–	Р/в в воді, диметилсульфіді, оксиді
Rh	$[\text{RhCl}_3(\text{NH}_3)_3]$	$\text{RhCl}_6^{3-} + \text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{CH}_3\text{COOH}$	Світло-жовтий, кристалічне	–	С/р в воді (0,05 %)
	$[\text{RhCl}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}_2$	$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$	Жовтуватий, кристалічне	200	Р/в в воді (0,83 %), в 10% HCl (0,001 %)
	$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	–	–	–	–
Pd	$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4]$	$\text{H}_2[\text{PdCl}_4] + \text{HNO}_3$	Розовий, кристалічне	–	С/р в воді
	Транс- $[\text{PdCl}_2(\text{NH}_3)_2]$	$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{HCl}$	Жовто-оранжевий, кристалічне	260	–
	Цис- $[\text{PdCl}_2(\text{NH}_3)_2]$	$\text{Na}_2[\text{PdCl}_4] + \text{NH}_4\text{CN}_3\text{COO}$ – розчин в спирті	Жовто-рудий, кристалічне	332	Р/в в воді (0,269 %)
	$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$	$[\text{PdCl}_2(\text{NH}_3)_2] + \text{NH}_3$	Без кольору, кристалічне	185	Д/р в воді
Os	$[\text{OsO}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$	$[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]^{2-} + \text{NH}_4\text{Cl}, \text{NaOH}$	Світло-жовтий, кристалічне	–	С/р в воді, Н/р в NH_4Cl , спирту
Ir	$[\text{IrCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$	$\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3, p, t$	Світло-жовтий, кристалічне	–	Р/в в воді (0,066 %) при 13,8 °C
Pt	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$	$[\text{PtCl}_4]^{2-} + [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2-}$	Темно-зелений, кристалічне	290	Н/р в воді
	Цис- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$	$[\text{PtCl}_4]^{2-} + \text{CH}_3\text{COONH}_4$	Яскраво-жовтий, кристалічний	280	Р/в в воді (0,2523 %)

Таблиця 2.29 Карбоніли платинових металів

Метал	З'єднання	Спосіб отримання	Колір, стан	Температура, °C	Розчинність
1	2	3	4	5	6
Ru	$\text{Ru}(\text{CO})_5$	$\text{Ru} + \text{CO}$, 20 Па	Без кольору, рідина	-22 пл.	Н/р в воді, органічних розчинниках
	$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	$\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 + \text{H}_2 + \text{CO}$, 140...160 °C, 20 Па	Оранжевий, кристалічне	154 пл.	Н/р в воді, спирті, ацетоні
Rh	$\text{Rh}_2(\text{CO})_8$	$\text{Rh} + \text{CO}$, 200 °C, p	Жовтий, кристалічне	76 пл.	Розчинюється водою, Р/в в орган. розчинниках
	$\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$	$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{CO}$, 150 °C	Чорни бляшки	220 розч. в CO	—
Os	$\text{Os}(\text{CO})_5$	$\text{OsI}_3 + \text{CO}$, 150...300 °C, Cu, Ag, 20...30 Па	Без кольору, рідина	-15 пл.	Р/в в орган. розчинниках
	$\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$	$\text{OsO}_4 + \text{CO}$, 150 °C, метанол, 10 Па	Жовтий, кристалічне	224 пл.	Р/в в вуглеводах
Ir	$\text{Ir}_2(\text{CO})_8$	$\text{IrCl}_3 + \text{CO}$, 200 °C, Cu	Жовто-зелений кристалічне	150 субл.	Р/в в ефірі, спирті, н/р в воді
	$\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$	$\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{CO}$, 60 °C, метанол, 5 Па	Жовтий, кристалічне	210 субл.	Р/в в циклогексані, н/р в воді

Таблиця 2.30 – Нітрузокомплекси рутенію і осмію

Метал	З'єднання	Спосіб отримання	Колір, стан	Температура, °C	Розчинність
Ru	$K_2[RuNOCl_5]$	$Na_2[RuNO(NO_2)_4OH] + HCl + KCl$	Темно-червоний, кристалічне	440	Р/в в воді, HCl, н/р в спирті
	$[RuNO(NO_3)_3(H_2O)_2]$	$RuO_4 + HNO_3 + NO$	Червоно-бурий, тверде	—	Р/в в воді, кислотах
	$[RuNO(NO_2)_2(NH_3)_2OH]$	$Na_2[RuNO(NO_2)_4OH] + NH_3$	Жовтий, кристалічне	200	Н/р в спирті, ефірі, воді
	$Na_2[RuNO(NO_2)_4OH] \cdot 2H_2O$	$[RuCl_6]^{2-} + NaNO_2$	Оранжевий, кристалічне	200	Р/в в воді, ацетоні, спирті
	$(NH_4)_2[RuNOCl_5]$	$Ru_{(III)} + HNO_3 + HCl + NH_4Cl$	Малиново-червоний, кристалічне	320	Р/в в воді (5 %)
	$RuNO(JH)_3 \cdot 2H_2O$	$[RuNOCl_5]^{2-} + OH^-$	Чорно-рудий, аморфне	250	Н/р в воді
Os	$K_2[OsNOCl_5]$	$Na_2[OsNO(NO_2)_4OH] \cdot 2H_2O + HCl + KCl$	Червоний, кристалічне	440	Р/в в воді, HCl; н/р в спирті
	$(NH_4)_2[OsNOCl_5]$	$Na_2[OsNO(NO_2)_4OH] \cdot 2H_2O + NH_4Cl + HCl$	Вишневий, кристалічне	290	Н/р в спирті, ацетоні, воді
	$Na_2[OsNO(NO_2)_4OH] \cdot xH_2O$	$Na_2[OsCl_6] + NaNO_2$	Жовтий, кристалічне	180	Р/в в воді, спирті, ацетоні

Рисунок 2.35 – Схеми реакцій платини та її з'єднань

Рисунок 2.36 – Схеми реакцій паладію та його з'єднань

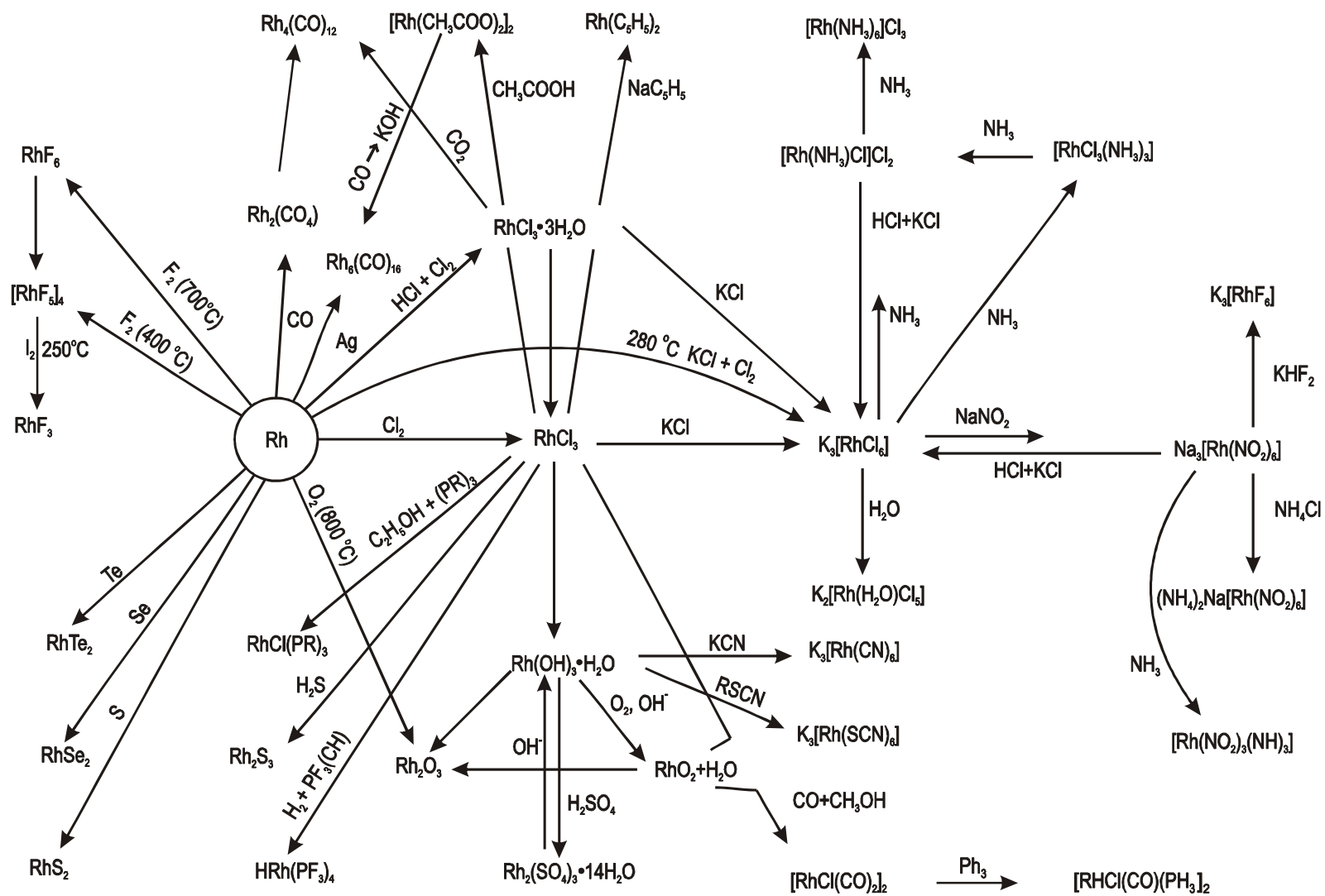


Рисунок 2.37 – Схеми реакцій родію та його з'єднань

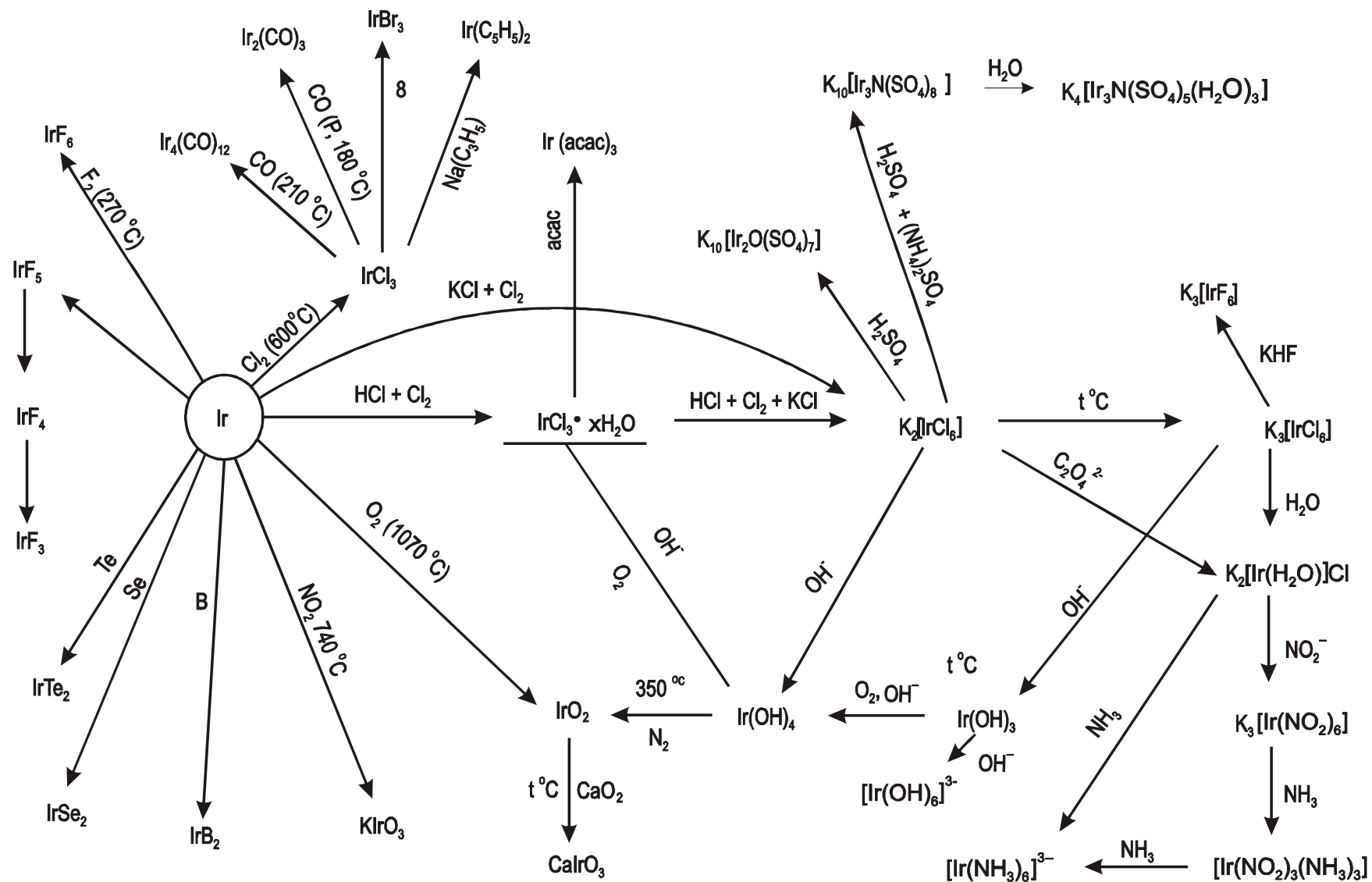


Рисунок 2.38 – Схеми реакцій іридію та його з'єднань

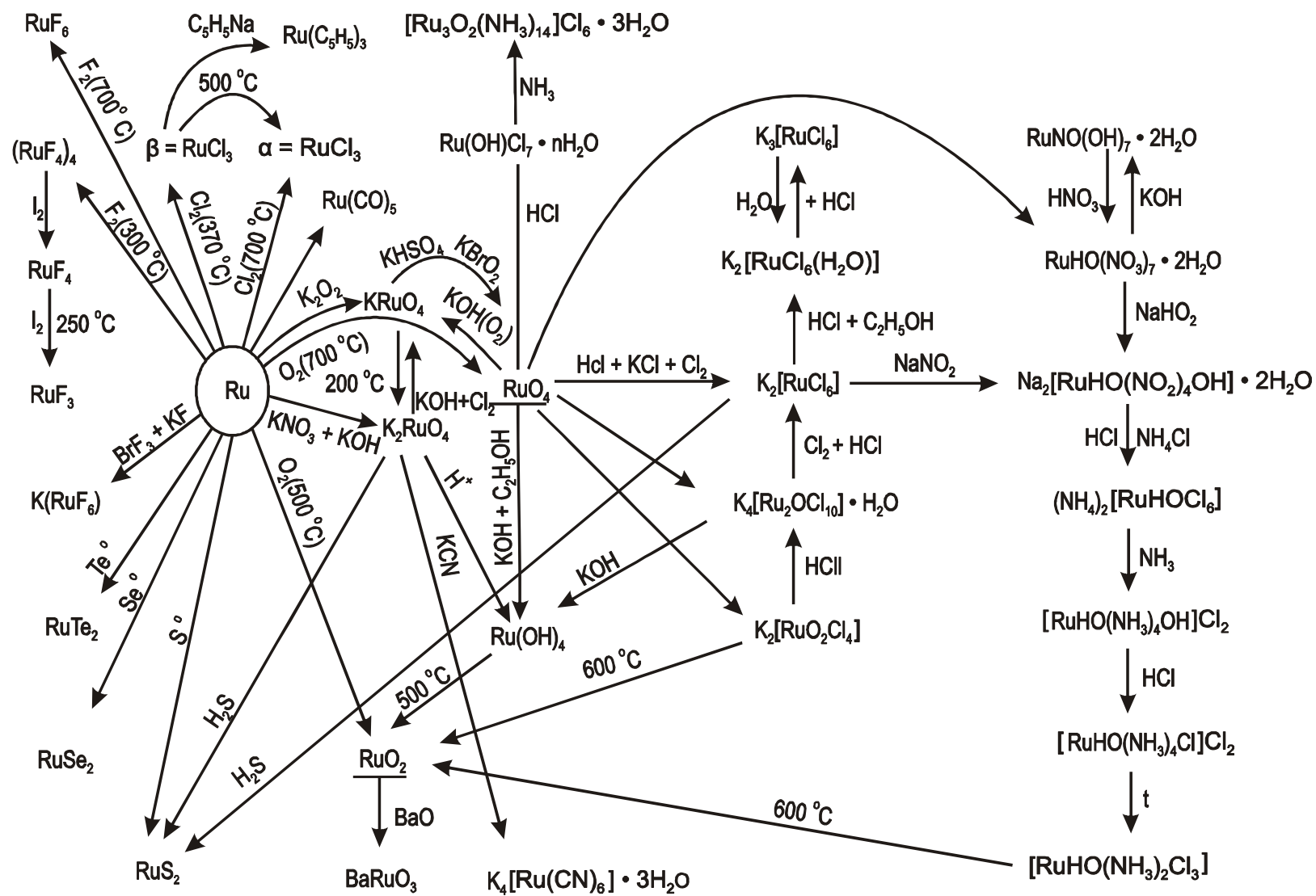


Рисунок 2.39 – Схеми реакцій рутенію та його з'єднань

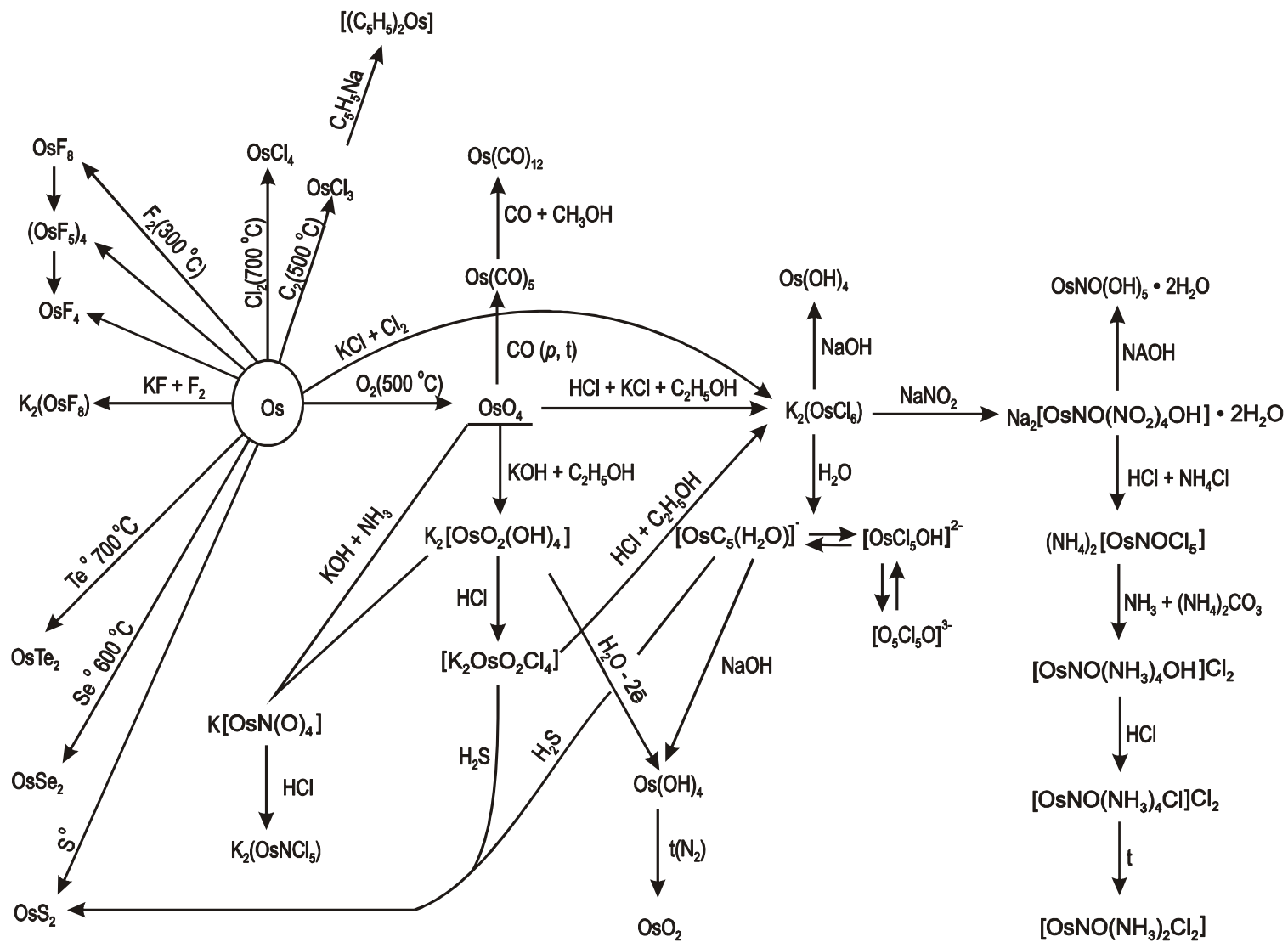


Рисунок 2.40 – Схеми реакцій осмію та його з'єднань

3 ВИТЯГУВАННЯ ЗОЛОТА І СРІБЛА АМАЛЬГАМУВАННЯМ

Золотовмісні концентрати, що отримані тим або іншим способом збагачення (див. частину підручника «Збагачення руд кольорових металів») іноді передають на пірометалургійні заводи кольорової металургії для попутного витягування золота і срібла. Але найчастіше ці концентрати піддають обробці для отримання товарного золота і сплаву золота з сріблом. Найбільше поширеним до недавнього часу методом витягування золота і срібла з гравітаційних концентратів було амальгамування.

3.1. Теоретичні основи процесу

Процес амальгамування засновано на властивості ртуті змочувати частинки благородних металів, проникати в них і утворювати в надлишку ртуті з'єднання цих металів з ртуттю. В процесі амальгамування благородних металів ртуть є колектором, що збирає найдрібніші частинки благородних металів у більший агрегат - амальгаму, яка осідає і затримується в певних частинах приладів або на похилій поверхні спеціальних приладів, - шлюзів, звідки періодично знімається. Перехід благородних металів в амальгаму створює умови для швидкого і повного уловлювання їх з рудної пульпи, що зменшує можливість винесення найдрібніших частинок благородних металів з циклу переробки і втрати їх з хвостами.

Утворенню амальгами благородних металів обов'язково повинно передувати змочування їх поверхні ртуттю. Давно було відомо, що найлегше амальгамується золото. Срібло і особливо платина амальгамуються значно повільніше. Для успішного амальгамування необхідно, щоб поверхня частинок металу була неокисленою і не мала на собі різних плівок. Плівки, що покривають частинки металу перешкоджають змочуванню металу ртуттю і дифузії її всередину металу. У золота плівка оксиду, мабуть, має дуже малу товщину. На поверхні частинок платини плівка щільніша, тому змочування і амальгамування її можливі тільки після хімічного видалення такої плівки.

Оскільки частинки золота змочуються у водному середовищі (рис. 3.1), процес амальгамування визначається значеннями поверхневого натягнення на межах розділу фаз: золото-вода ($\sigma_{\text{Au-H}_2\text{O}}$), золото ртуть ($\sigma_{\text{Au-Hg}}$), ртуть-вода ($\sigma_{\text{Hg-H}_2\text{O}}$).

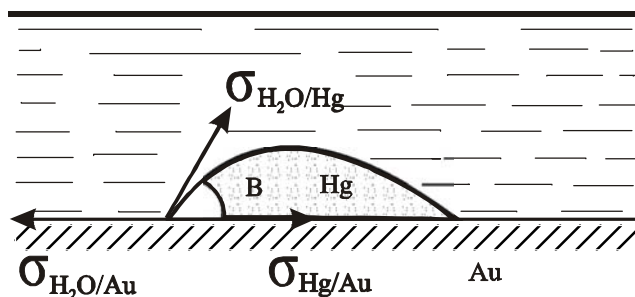


Рисунок 3.1 – Схема змочування поверхні золота ртуттю

Поверхнєве натягнення ртуті за нормальних умов високе і складає 470 мДж/м², для води воно менше, але досить значне 73 мДж/м². Взаємодію поверхневих сил при змочуванні золота ртуттю може бути представлено наступним рівнянням:

$$\sigma_{\text{H}_2\text{O-Au}} = \sigma_{\text{Hg-Au}} + \sigma_{\text{H}_2\text{O-Hg}} \cdot \cos \theta ;$$

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

Косинус краєвого кута змочування золота ртуттю може слугувати критерієм змочування. З приведеної формули видно, що змочування буде тим краще, чим менше поверхнєве натягнення ртуті. Отже, всі чинники, що зменшують поверхнєве натягнення ртуті сприятимуть змочуванню золота і його амальгамуванню. Експериментальні дослідження по вимірюванню краєвого кута змочування ртуттю золотих пластинок різного складу і різним чином підготовлених дозволили зробити наступні висновки:

- а) найбільша змочуваність у чистого золота, введення в сплав до 10 % срібла значно знижує змочуваність такого сплаву;
- б) хімічно чиста ртуть змочує золото гірше, ніж ртуть, що містить невелику кількість (~0,1 %) золота і срібла;
- в) малі кількості свинцю і міді в ртуті (менше 0,1 %) покращують змочування золота ртуттю;

г)цинк покращує змочуваність при амальгамуванні в кислому розчині, в інших випадках плівка оксиду цинку заважає змочуванню.

Окрім вказаних чинників, на процес змочування частинок золота ртуттю робить вплив потенціал поверхні ртуті (ϕ), оскільки з ним в певній залежності знаходиться її поверхнєве натягнення. При поляризації ртутної фази змочування золота ртуттю поліпшується. Чиста вода створює найменш сприятливі умови для поляризації поверхні ртуті, а лужне і кисле середовища сприяють змочуванню золотин, мабуть, унаслідок не тільки зменшення поверхневого натягнення ртуті, але і активації поверхні золота.

Велике значення для змочування золотих частинок має стан поверхні ртуті, яка вживається для амальгамування золота. Ртуть повинна бути не тільки рухомою, і мати свіжу блискучу поверхню. Будучи механічно розбитою на дрібні краплі, вона повинна при контакті окремих крапель швидко зливатися в одну масу. Ртуть, що легко пемзується, тобто розбивається на дрібні краплі, що не з'єднуються між собою, погано змочує золоті частинки, легко виноситься з циклу і втрачається з хвостами обробки. Пемзування ртуті - утворення стійких некоалесціюючих крапель ртуті, - може бути викликано попаданням в пульпу масел, вуглистих і графітних речовин, а також механічною дією середовища, що дробить, як ртуть, так і породу, що не містить золото. Тонкоподрібнені сульфіді, а іноді силікати і кварц бронюють сферичні частинки ртуті і перешкоджають їх контакту не тільки із золотими частинками, але і між собою. Таке емульгування (пемзування) ртуті рідкими і твердими емульгаторами створює технічні труднощі, в результаті яких застосовувати амальгамування для витягування золота недоцільно. Для зниження емульгування необхідно уникати переподрібнення матеріалу, що амальгамується, і диспергування ртуті. З метою усунення бронювання крапель ртуті твердим емульгатором в пульпу необхідно вводити реагенти, що зменшують змочуваність емульгатору.

В деяких випадках витягування золота амальгамуванням не ефективно унаслідок твердіння і крихкості амальгами, що утворюється. Причина цього - попадання в ртуть значних кількостей міді і заліза. Мідь безпосередньо амальгамується погано, але в свіжопос-

тавленому неокисленому стані амальгамується легко. Якщо у воді, що поступає в апарати амальгувань, присутні іони міді, то вони легко відновлюються залізом, що потрапляє в пульпу унаслідок механічного стирання подрібнюючих пристроїв. В результаті на поверхні залізних частинок осідає мідь: $\text{Cu}^{2+} + \text{Fe} = \text{Cu} + \text{Fe}^{2+}$, яка легко змочується ртуттю і разом із залізом захоплюється в амальгаму і робить її крихкою. Для боротьби з шкідливим впливом іонів міді в пульпу додають вапно, що облягає мідь у вигляді гідрата, і що тим самим припиняє процес цементації міді.

Але якщо не виникає описаних вище ускладнень, то частинки самородного золота і срібла, що розкриті подрібненням, вельми ефективно витягуються амальгуванням.

Процес амальгування - простий і дешевий прийом обробки руд і концентратів, що забезпечує можливість швидкого витягування і реалізації металу у вигляді чорного золота.

3.2. Способи амальгування

Процес амальгування здійснюється двома способами:

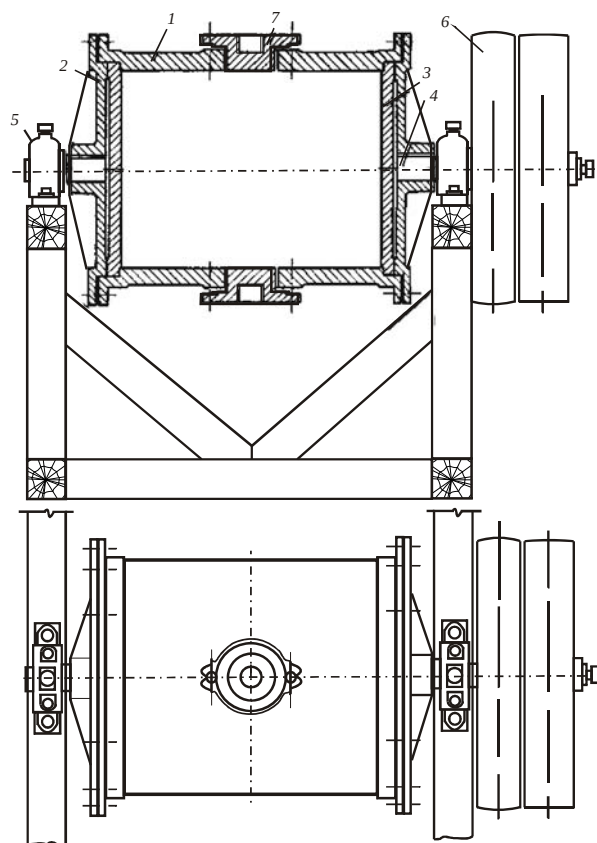
- внутрішнім амальгуванням, яке проводять одночасно з подрібненням руд або частіше концентрату у середині самого подрібнюючого апарату (у бігунних чашах, млинах, чанах-амальгаторів);
- зовнішнім амальгуванням, що проводиться поза подрібнюючим приладом (зазвичай на шлюзах, рідше в спеціальних апаратах-амальгаторах).

Внутрішнє амальгування забезпечує найбільш сприятливі умови для витягування золота, оскільки воно контактує з ртуттю у момент оголення частинок золота. При подрібненні руд свіжоголе-на поверхня золотинок, що не встигла покритися плівками, добре змочується ртуттю, що є основною умовою для швидкого амальгування золота. При внутрішньому амальгуванні у подрібнюючій апарат водночас з рудою подають також і ртуть.

Кількість ртуті, що заливається, і проміжки часу між заливками залежать від характеру матеріалу (речового складу, форми і розміру включень золота), вмісту золота в ній і умов ведення про-

цесу. Ці параметри процесу амальгамування встановлюють попередніми дослідженнями і коректують практикою роботи при регулюванні процесу в промислових умовах. Відношення кількості ртуті, що заливається, до вмісту золота в руді на практиці коливається в широких межах $[Hg: Au = (3 \dots 10): 1]$. При крупнішому золоті відношення ртуті до золота беруть (3:1), при дрібному золоті (6...10):1. Найвигідніше заливати ртуть з невеликими інтервалами, оскільки це дозволяє більш рівномірно здійснювати процес амальгамування; при частих подачах ртуті малими порціями зменшується можливість пемзування ртуті. Для подачі ртуті застосовують спеціальні живильники, що дозволяють регулювати швидкість подачі ртуті. У золотодобувній промисловості внутрішнє амальгамування руд раніше проводили в бігунних чашах, мало продуктивних, але зручних для здійснення цього процесу апаратах.

Цей апарат, не дивлячись на невисоку продуктивність, володіє деякими перевагами перед сучаснішими, наприклад кульовими млинами, оскільки у меншій мірі переподрібнює руду і не так інтенсивно розбиває ртуть на дрібні краплі. Але бігунні чаші все-таки поступилися своїм місцем кульовим млинам. Проте на більшості сучасних фабрик амальгамування початкових руд взагалі майже не застосовують. Таке різке скорочення амальгамування руд викликає не технологічними недоліками процесу: амальгамуванням не витягується золото з покривними утвореннями, золото у формі сульфідів, телурідів і значна частина низькопробного золота. Крім того, амальгамування супроводжується втратами золота у вигляді амальгами, яка в подальших ланках технологічного процесу не витягується; амальгамування ускладнюють присутні в золотих рудах сульфіди. З сульфідних мінералів особливо шкідливий пирротин. У його присутності ртуть пемзується. Внутрішнє амальгамування все-таки збереглося для витягування вільного золота з гравітаційних концентратів від обробки корінних руд. В цьому випадку доводиться обробляти невеликі кількості матеріалів і процес амальгамування зберігає основну свою перевагу - дешевий і швидкий здобич золота у вигляді металу. Для амальгамування концентратів на золото-витягувальних підприємствах часто застосовують так звані бочки амальгамувань (рис. 3.2).



1 – циліндровий корпус; 2 – торцеві стінки; 3 – чавунні диски; 4 – піввісі; 5 – підшипники; 6 – шків; 7 – кришка

Рисунок 3.2 – Бочка для амальгамування

Цей апарат складається з чавунного або звареного з товстого листового заліза циліндрового корпусу 1 з торцевими стінками 2. Між торцевими стінками і кільцевими приливами корпусу закладаються чавунні диски 3, що є футеруванням торцевих стінок. Бочка має піввісі 4, що лежать у підшипниках 5. Обертання бочки здійснюється від двигуна через шків 6. Для завантаження і розвантаження матеріалу в бочці є два протилежно розташованих люки, що закриваються кришками 7 за допомогою гвинтів. Перед початком амальгамування в бочку через один з люків завантажують матеріал, що підлягає амальгамуванню (концентрат, шліх), сталеві кулі, воду і ртуть. Останню беруть зазвичай в кількостях, що в 8...15 разів перевищують вміст золота в матеріалі. Якщо перед амальгамуванням необхідно додрібнити матеріал, ртуть відразу не завантажують, а пускають бочку з підвищеною швидкістю. Після додрібнення матеріалу заливають ртуть і перекладають бочку на обертання із зниженою швидкістю щоб уникнути пемзування ртуті. Для боротьби з

пемзуванням ртуті застосовують хімічні реагенти, наприклад ксантогенат. Тривалість попереднього подрібнення для повнішого розтину золота і освіження його поверхні у кожному окремому випадку встановлюють шляхом досліджень. В середньому на ту і іншу операцію витрачають по 3...4 години. Після закінчення амальгамування вміст бочки випускають через воронку на підшлюзок, на якому уловлюється амальгама, що зноситься, основна маса ртуті уловлюється у воронці. У бочці амальгамування розміром 800×1200 мм в добу можна переробити 2,5...5 т концентрату.

Приблизно за аналогічним принципом працюють чани-амальгаматори, в яких матеріал, що підлягає амальгамуванню, розтирається між рухомим та нерухомим дисками, з нарифленням (за принципом дії млинових жорен). Апарат так само, як і бочка амальгамування, дозволяє спочатку розкрити золоті вкраплиня і потім, після добавки ртуті, здійснити амальгамування золота. На деяких підприємствах для амальгамування гравітаційних концентратів використовують бігунні чаші.

Зовнішнє амальгамування (дуже рідко вживається в даний час) здійснюється в процесі протікання розвантажування з приладу, що амальгамує пульпу, по похилій амальгамованій поверхні - шлюзу. Конструктивно шлюз складається з двох-трьох послідовно розташованих похилих площин з мідних листів, які натерті ртуттю. Під час протікання пульпи, що виходить з амальгамуючого приладу, по шлюзу золотинки і частинки амальгами унаслідок високої щільності осідають на поверхні шлюзу і уловлюються шаром амальгами, нанесеної (втертої) на зовнішню поверхню мідних листів. Це уловлювання відбувається унаслідок контакту частинок золота і амальгами з поверхнею шлюзу.

Умови найбільш ефективної роботи шлюзу створюються в основному регулюванням нахилу шлюзу і кількості води, що поступає з пульпою. Умови перебігу потоку пульпи по шлюзу повинні бути такими, щоб не допускати відкладень твердої частини пульпи на поверхні мідних листів, оскільки це утруднить контакт золотих частинок і амальгами з поверхнею шлюзу і тим самим зменшить можливість уловлювання олоота. На практиці зазвичай підбирають оптимальний ухил (від 8 до 12°) і оптимальне розрідження.

Мінімальне розрідження, що забезпечує нормальну роботу шлюзів, вважається при $j:t=4:1$.

Вельми важливим для успішного перебігу процесу зовнішнього амальгамування є стан поверхні амальгамованих мідних листів. При появі на поверхні листів нальотів (продуктів окислення) уловлювання частинок золота і амальгами припиняється. При появі на поверхні листів зелених плям оксидів міді або чорних плям від взаємодії поверхні з сульфідними мінералами рекомендується розчиняти окисні плівки 0,3 %-вим розчином ціаніду і 0,5 %-вим розчином NaOH і натирати уражені місця поверхні листів натрієвою амальгамою. При сильному окисленні поверхні необхідно або змінити листи або очистити поверхню листів і додатково натерти їх ртуттю. При роботі шлюзів амальгамувань уловлюючу здатність підтримують періодичною натиркою листів ртуттю для розрідження затверділого поверхневого шару листів - золотої амальгами, що погано уловлює золото.

Амальгаму з листів краще всього знімати за допомогою гумових скребків, щоб уникнути пошкодження основного поверхневого шару. Тому амальгаму знімають з листів не повністю, залишаючи на листі тонкий шар для полегшення подальшої натирки. Перевага шлюзів амальгамувань - в простоті їх пристрою і роботи, відсутності потреби в енергії, малій витраті ртуті. Але недоліків забагато: мала продуктивність на одиницю площі; великі витрати води; непридатність для руд, що містять важкі мінерали (сульфіди, барит, шеєліт та ін.), які осідають на поверхні шлюзів і перешкоджають контакту золота з ртуттю.

3.3. Обробка амальгами

Напіврідку амальгаму після знімання з апаратів і матеріал, що вивантажено з бочки, промивають для відділення механічно захоплених піску, заліза, сульфідів і інших чужорідних домішок. Амальгама з дна апаратів амальгамувань і пасток, змішана із значною кількістю важких шликів. Тому таку амальгаму обробляють в спеціальних промивальних приладах, що працюють за принципом золотопромивного ковшика. Остаточну промивку проводять в чавунних

або фарфорових чашах. Очищену таким чином амальгаму віджимають (фільтрують) через щільну тканину або замшу на гвинтовому пресі. Віджату ртуть із вмістом біля 0,2 % благородних металів направляють в оборот, а віджата напівсуха пластична амальгама поступає у відпарювання. Цікаво відзначити, що вміст золота у віджатій амальгамі коливається від 20 до 50 %. При обробці матеріалів, що містять крупне золото, амальгама має високий вміст золота унаслідок неповної дифузії ртуті в крупні частинки.

Відгін (відпарювання) ртуті з амальгами проводять дистиляцією в ретортах, розмір і конструкція яких визначаються масштабом виробництва. Реторти нагрівають спалюванням палива на колосниках під ретортою або за допомогою електроенергії. Звужений кінець реторти має водяний холодильник. Реторти необхідно нагрівати поступово щоб уникнути розбризкування амальгами унаслідок різкого розкладання хімічних сполук ртуті з благородними металами. Після відгону більшої частини ртуті при 350...400 °C температуру в реторті підвищують до 750...800 °C. Після відгону ртуті золото, що залишилося в охолодженій реторті, у вигляді порошку або губки виймають і плавлять в тиглях з флюсами (бура, сода, селітра). Приміщення, в якому проводять відгін ртуті, щоб уникнути отруєння тих, що працюють, повинно добре вентилюватися.

3. 4 Амальгувально–гравітаційні фабрики

Раніше вже було сказано, що амальгамувати всю руду, особливо при вмісті в ній сульфідів, недоцільно унаслідок великих втрат ртуті і амальгами. У золотодобувній промисловості є лише деякі одиничні концентраційно-амальгувальні, фабрики що дають високе витягування золота в гравітаційні концентрати. Прикладом може служити схема фабрик, що переробляють чисто кварцові руди з високим витягуванням золота(до 99 %). Найчастіше амальгувально-гравітаційним процесом витягується лише крупне золото, що становить в загальному балансі невелику частку. Прикладом може служити схема (рис. 3.3) фабрики, що застосовує відсадження і збагачення на столах та амальгування концентрату. Вихід концентрату відсадження складає 5...7 %. При переочищенні

його на концентраційному столі вихід головки від руди - 0,4 %. Хвости направляють в оборот в млин, отримувану головку амальгамують в бочках. Для попередження пемзування ртуті і збереження чистої поверхні золота додають 300...500 г ксантагенату на 1 т головки. Витрата ртуті 500...600 г/т обробленого матеріалу. Витягування золота при цьому досягає 99 % від вмісту його в головці.

В деяких випадках, коли золото в руді тонке і недостатньо повно витягується відсадженням, схему гравітаційного збагачення доповнюють ворсистими шлюзами, які встановлюють на злив класификаторів кінцевої стадії подрібнення. Отриманий із столів концентрат приєднують до концентрату відсадження і обробляють спільно з ним по тій же схемі. На Балеїській золотовитягувальній фабриці, що переробляє руду з тонким золотом, його частково уловлюють за допомогою гідроциклонів, які використовують у якості збагачувальних приладів (рис. 3.4). Праця за цією схемою дає вище витягування вільного золота в основному за рахунок різкого підвищення його витягування з тонких класів.

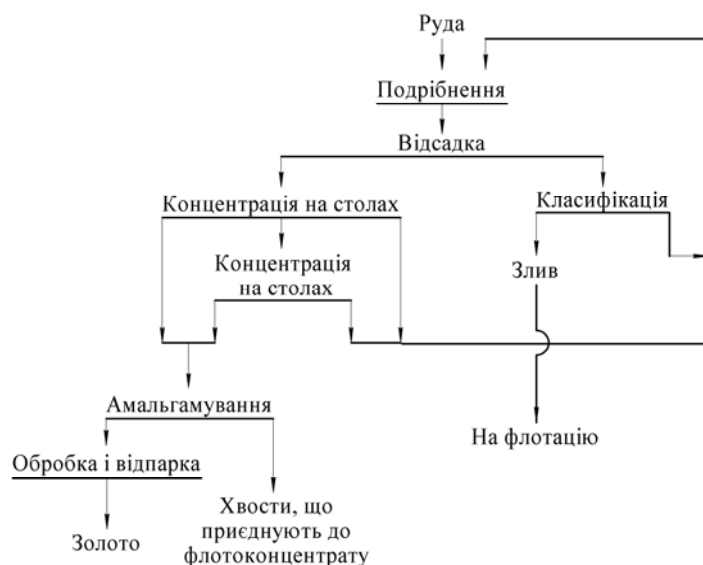
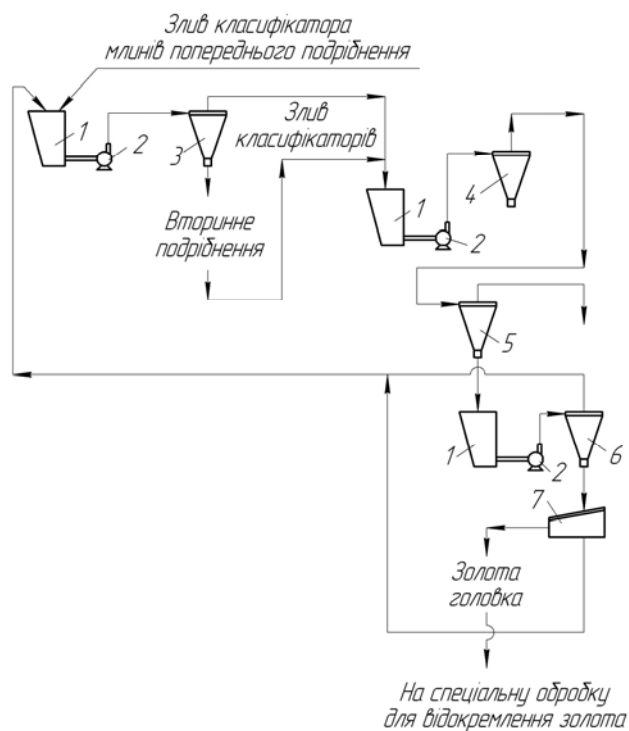


Рисунок 3.3 – Схема витягування золота способом гравітації та амальгамування.

Кількість вільного крупного золота в різних рудах варіює в межах 30...50 %, досягаючи лише в окремих випадках 80...85 % від початкового вмісту. При гравітаційному збагаченні велику частину вільного золота з руди вдається перевести в первинний концентрат.



1 - насосний зумпф; 2 – сім насосів НП-6; 3 – шість гідроциклонів $\varnothing$ 585 мм; 4 – шість гідроциклонів $\varnothing$ 500 мм; 5 - дванадцять гідроциклонів $\varnothing$ 350 мм; 6 – чотири гідроциклони $\varnothing$ 500 мм; 7 – чотири концентраційні столи.

Рисунок 3.4 – Схема пристрою гідроциклонів на Балейській фабриці:

Подальші операції - доведення концентрату і амальгамування багатої головки протікають менше благополучно в сенсі витягування золота, і за кінцевим результатом витягування вільного золота в амальгаму виходить низьким. Тому решту золота, як правило, витягують гідрометалургійним методом. З початку ХХ в таким процесом є метод ціанування.

Контрольні питання до Розділу 3

1. Що таке амальгама?
2. Що визначає процес амальгамування золота?
3. Як впливає мідь і залізо на якість амальгами?
4. Якими способами здійснюється процес амальгамування?
5. Як обробляють золотовмісну амальгаму?
6. Приведіть схему гравітаційно-амальгамувального витягування золота.

4 ЦІАНУВАННЯ ЗОЛОТОВМІСНИХ РУД

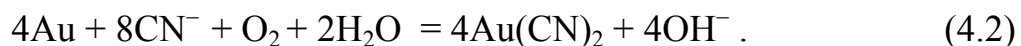
Розглянуті вище методи гравітаційного збагачення і амальгамування дозволяють витягувати з руд тільки відносно крупне золото. Проте переважна більшість золотовмісних руд разом з крупним золотом містять значну, а іноді і переважаючу кількість дрібного золота, яке практично не витягується цим методом. Унаслідок цього хвости амальгамування, як правило, містять значну кількість золота у вигляді дрібних золотин. Основним методом витягування дрібного золота є процес ціанування. Суть цього процесу полягає у вилуговуванні благородних металів за допомогою розбавлених розчинів ціаністих солей лужних або лужноземельних металів [KCN, NaCN, Ca(CN)₂]. Отримані золотовмісні розчини відокремлюють від твердої фази (відвальних хвостів) згущуванням або фільтрацією і направляють на осадження благородних металів металевим цинком. Осад благородних металів після відповідної обробки відправляють на афінаж для отримання чистого золота і срібла.

4.1. Термодинаміка процесу ціанування

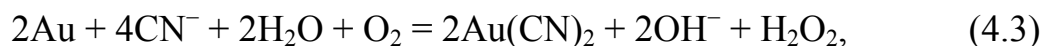
По Ельснеру (1846 р.), розчинення золота в ціаністих розчинах у присутності кисню протікає по наступній реакції:



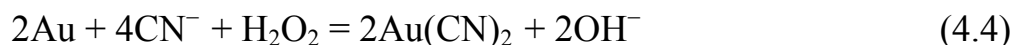
або в іонній формі:



У 1896 р. Бодлендер показав, що при розчиненні золота в ціаністих розчинах утворюється ще один продукт реакції, не виявлений Ельснером, а саме пероксид водню:



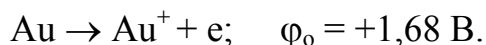
який потім може частково витратитися на подальше окислення золота:



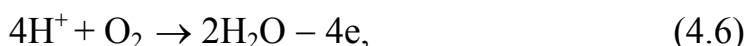
і частково розкладатися:



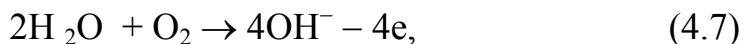
або накопичуватися в розчині. Аналогічним чином протікає розчинення срібла. Справедливість схеми Бодлендера підтверджена Ф.Хабаші. В даний час більшість дослідників віддає перевагу цій схемі. З рівнянь (4.3) і (4.4) видно, що золото окислюється киснем або пероксидом водню до одновалентного стану і переходить до розчину у формі комплексного аніону $\text{Au}(\text{CN})_2^-$. Розглянемо термодинамічну вірогідність цих реакцій. Як вже указувалося, золото володіє високою спорідненістю до електрону, і для перекладу його в іон Au^+ потрібен високий окислювальний потенціал:



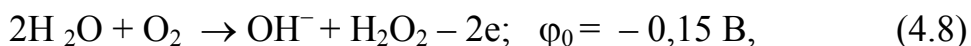
Любий окислювальний процес повинен супроводжуватися відповідним відновним процесом, який полягає в асиміляції електронів, що виділяються. Проте більшість окислювачів, що прийняті в техніці, мають окислювальний потенціал, значно більше негативний, ніж потенціал золота. Так, найбільше поширений окислювач - кисень в кислому середовищі відновлюється по електрохімічній реакції



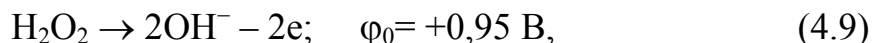
та має стандартний потенціал +1,23 В. В лужному середовищі кисень ввідновлюється по реакції



і володіє стандартним потенціалом, що рівний +0,40 В. Потенціали відновлення кисню до пероксиду водню:



і відновлення пероксиду водню до гідроксильних іонів:



також недостатні для окислення металевого золота і перекладу його в розчин у вигляді катіонів Au^+ . Але, як впливає з рівняння Нернста, потенціал металу в розчині його солі залежить від активності іонів цього металу:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln \alpha_{\text{Me}^{n+}}$$

де φ – потенціал металу в розчині його солі, В;

φ_0 – стандартний потенціал металу, В;

R – газова постійна, рівна 8,31 Дж/(моль·град);

T – температура, К;

n – число електронів, що беруть участь в реакції;

F – число Фарадея, рівне $9,65 \cdot 10^4$ Кл/моль;

$\alpha_{\text{Me}^{n+}}$ – активність катіонів металу в розчині.

Замінивши постійні і перейшовши від натуральних логарифмів до десяткових, отримаємо для золота при 25 °С

$$\varphi = 1,68 + 0,059 \lg \alpha_{\text{Au}^+} . \quad (4.11)$$

Останнє рівняння показує, що окислювальний потенціал золота можна понизити, зменшуючи активність іонів Au^+ в розчині. Це обставина і лежить в основі процесу розчинення золота в ціаністих розчинах. Іони Au^+ утворюють з іонами CN^- дуже міцний комплекс $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, рівновага дисоціації якого



сильно зрушено вліво і характеризується вельми малим змінням константи дисоціації K_d :

$$K_d = (\alpha_{\text{Au}^+} \cdot \alpha_{\text{CN}^-}^2) / \alpha_{\text{Au}(\text{CN})_2^-} = 2,6 \cdot 10^{-38} \quad (4.13)$$

Тому у присутності іонів CN^- активність іонів Au^+ різко зменшується, а значить, знижується потенціал золота. Дійсно, знайдемо з рівняння (4.13) активність іонів Au^+ і підставимо її в рівняння (4.11):

$$\varphi = 1,68 + 0,059 \lg \left\{ 2,6 \cdot 10^{-38} \cdot \left[\alpha_{\text{Au}(\text{CN})_2^-} / \alpha_{\text{CN}^-}^2 \right] \right\}$$

Після спрощення отримаємо

$$\varphi = -0,54 + 0,059 \lg \left[\alpha_{\text{Au}(\text{CN})_2^-} / \alpha_{\text{CN}^-}^2 \right] \quad (4.14)$$

Цей вираз характеризує окислювальний потенціал реакції розчинення золота в розчині, що містить вільні іони CN^- :



Стандартний потенціал цієї реакції при $\alpha_{\text{Au}(\text{CN})_2^-} = 1$ і $\alpha_{\text{CN}^-}^2 = 1$ рівний $-0,54$ В. Отже, в ціаністих розчинах окислювальний потенціал золота різко знижується, і окислення його стає термодинамічно можливим. Знаючи стандартні потенціали реакцій окислення і відновлення, розрахуємо константи рівноваги і зміну ізобарно-ізотермічного потенціалу реакцій (4.3) і (4.4):

$$\lg K = \frac{(\varphi_0^{\text{ок}} - \varphi_0^{\text{відн}})'nF}{2,3 RT} \quad (4.16)$$

$$\Delta Z_{298}^0 = -(\varphi_0^{\text{ок}} - \varphi_0^{\text{відн}}), \quad (4.17)$$

де K – константа рівноваги;

$\varphi_0^{\text{ок}}$ і $\varphi_0^{\text{відн}}$ – стандартні потенціали окислювача і відновника відповідно, В;

ΔZ_{298}^0 – зміна ізобарно-ізотермічного потенціалу реакції в стандартних умовах, Дж.

Для реакції (4.3) при 25°C :

$$\lg K = \frac{[-0,15 - (-0,54)] \cdot 2 \cdot 96487}{2,3 \cdot 8,314 \cdot 298} = 13,2; \quad K \approx 2 \cdot 10^{13}$$

$$\Delta Z_{298}^0 = [-0,15 - (-0,54)] \cdot 2 \cdot 23071 \sim 75360 \text{ Дж/моль}$$

$$\lg K = \frac{[+0,95 - (-0,54)] \cdot 2 \cdot 96487}{2,3 \cdot 8,314 \cdot 298} = 50,5; \quad K \approx 3 \cdot 10^{50}$$

Для реакції (4.4) при 25°C :

$$\Delta Z^{\circ}_{298} = -[+0,95 - (-0,54)] \cdot 2 \cdot 23071 \sim 280890 \text{ Дж/моль}$$

Такі високі значення констант рівноваги і зменшення ізобарно-ізотермічного потенціалу показують, що реакції (4.3) і (4.4) повинні протікати у бік розчинення золота. Неважко показати, що подібний результат може бути отримано і у разі розчинення металевого срібла. Дійсно, враховуючи, що $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + e$, $\varphi_0 = +0,80 \text{ В}$

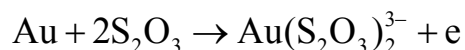
$$K_{\text{д}} = \frac{a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{CN}^-}^2}{a_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-}} = 1,8 \cdot 10^{-19},$$

і отримуємо

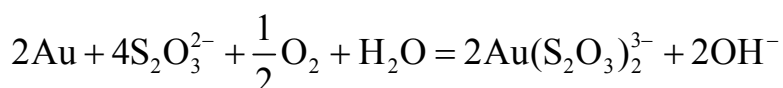


звідки константи рівноваги першої і другої реакцій Бодлендера рівні відповідно $3 \cdot 10^5$ і $5 \cdot 10^{42}$, а зміни ізобарно-термічного потенціалу рівні -0980 Дж/моль і -242830 Дж/моль .

Таким чином, зв'язуючи іони Au^+ і Ag^+ в міцні комплекси, іони ціаніду різко знижують окислювальні потенціали благородних металів і тим самим створюють термодинамічні передумови для їх окислення і перекладу в розчин у формі комплексних аніонів $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ і $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$. Викладені міркування дозволяють припустити, що розчинення золота можливе не тільки в ціаністих, але і в інших розчинах, якщо тільки в них є іони (або молекули), що утворюють із золотом достатньо міцний комплекс. Так, іон $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ утворює із золотом комплекс $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$, константа дисоціації якого рівна $1 \cdot 10^{-26}$. Тому стандартний потенціал розчинення золота у присутності іонів $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$:

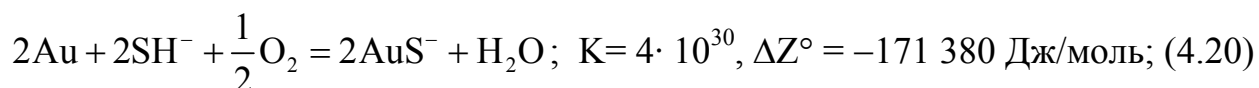


знижується до $+0,14 \text{ В}$, і окислення золота киснем і перехід його в розчин стають термодинамічно цілком можливими:



$$K \approx 6 \cdot 10^8, \Delta Z^\circ \approx -50000 \text{ Дж/моль}$$

Експериментальні дослідження підтверджують факт розчинення золота в тіосульфатних розчинах, що містять розчинений кисень. Як встановив І.А. Каковський із співробітниками, комплексотворювачем, що зрушує потенціал золота в негативну сторону, є також сульфід-іон S^{2-} . Тому металеве золото може розчинятися в гідросульфідних і частково в полісульфідних розчинах з утворенням комплексу AuS^- :



Остання реакція цікава тим, що протікання її можливо у відсутності кисню, що пояснюється достатньо сильною окислювальною здатністю самого іону S_2^{2-} . І. Н. Плаксін и М. А. Кожухова показали, що у присутності достатньо сильних окислювачів (наприклад, іонів Fe^{3+}) металеве золото може розчинятися в соляно- і сірчаноокислих розчинах тіосечовини $CS(NH_2)_2$ з утворенням катіонних комплексів $Au[CS(NH_2)_2]^{2+}$.

4. 2. Кінетика процесу ціанування

Взаємодія благородних металів з ціаністими розчинами протікає на межі розділу двох фаз - твердої і рідкої. Тому процес ціанування є типовим гетерогенним процесом, і швидкість його повинна підкорятися закономірностям, що є загальні для всіх гетерогенних процесів. З вчення про хімічну кінетику відомо, що швидкість найбільше повільної стадії визначає швидкість всього процесу. Тому з'ясування механізму процесу і його найповільнішої стадії є, хоча і важким, але вельми важливим завданням вивчення кінетики будь-якого процесу. Якщо найповільніша стадія гетерогенного процесу – власне хімічна реакція, швидкість всього процесу визначається виключно швидкістю цієї хімічної реакції. В цьому випадку прийнято говорити, що процес протікає в кінетичній області. До гетероген-

них процесів, що протікають в кінетичній області, можуть бути застосовані кінетичні рівняння гомогенних реакцій з тією лише різницею, що концентрацією, що діє, буде вже не об'ємна, а поверхнева.

Якщо ж швидкість дифузії значно менше швидкості хімічної реакції, то визначальним етапом буде дифузія, і процес буде знаходитися в дифузійній області. Швидкість всього процесу при цьому визначається законами дифузії. І, нарешті, якщо швидкості дифузії і хімічної реакції близькі, то процес знаходиться в перехідній області, і швидкість його визначається як законами дифузії, так і законами хімічної кінетики. Існує ряд критеріїв, що дозволяють встановити, в якій області протікає той або інший гетерогенний процес.

Уявимо собі частинку золота (або срібла), поміщену в ціаністий розчин, що знаходиться у контакті з газоподібним киснем або повітрям. В результаті хімічної взаємодії, що протікає на поверхні металу, іони ціаніду і молекули кисню будуть витрачатися. Отже, їх концентрація в довколишніх до поверхні золота шарах рідини знижуватиметься.

Виникаюча різниця концентрацій реагентів поблизу поверхні твердого і в товщі розчину приведе до виникнення дифузійного потоку іонів CN^- і молекул кисню з об'єму розчину до поверхні золотини. У міру збіднення розчину киснем нові його порції переходитимуть з газоподібної фази в рідку, компенсуючи, таким чином, його спад. Ці міркування показують, що процес розчинення золота в ціаністому розчині полягає, щонайменше, з чотирьох елементарних стадій:

- абсорбція (розчинення) кисню ціаністим розчином;
- перенесення іонів CN^- і молекул кисню з об'єму розчину до поверхні металу;
- власне хімічна реакція на поверхні металу;
- перенесення розчинних продуктів реакції - іонів $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ і OH^- або молекул H_2O_2 від поверхні металу в об'єм розчину.

Кожна з цих стадій характеризується своєю індивідуальною швидкістю, і будь-яка з них в загальному випадку може виявитися найповільнішою (тобто, лімітуючою), і визначати тому, загальну швидкість процесу в цілому.

Перша стадія – абсорбція кисню – полягає в поглинанні розчином молекул газоподібного кисню. Закономірності кінетики абсорбції досить складні. Не зупиняючись детально на цьому питанні, відзначимо лише, що цей процес протікає в тонкій прикордонній плівці рідини, безпосередньо дотичної з газом, і швидкість його за інших рівних умов тим більше, чим менше «час життя» цієї плівки і чим більше її поверхня. Тому для прискорення процесу абсорбції слід прагнути до збільшення поверхні зіткнення газу з рідиною, безперервному «руйнуванню» прикордонної плівки і приведенню в контакт з газом весь час нових шарів розчину. На практиці цього досягають, застосовуючи спеціальні аеруючі пристрої, що інтенсивно насичають розчин киснем. Практично абсорбція кисню ціаністим розчином протікає достатньо швидко і зазвичай не лімітує швидкість всього процесу.

Розглянемо тепер докладніше **другу стадію** процесу – дифузійне перенесення реагентів до поверхні металу. Частинки розчиненої в рідині речовини при її русі переносяться від крапки до крапки двояким чином. По-перше, при різниці концентрацій виникає молекулярна дифузія і з'являється направлений потік речовини з області більшої концентрації в область меншої концентрації. По-друге, унаслідок руху рідини частинки розчиненої речовини захоплюються потоками рідини і переносяться разом з ними. Сукупність цих процесів носить назву конвективної дифузії. Швидкість молекулярної дифузії набагато нижча за швидкість перенесення речовини за рахунок руху рідини, тому навіть при невеликій швидкості перебігу рідини перенесення речовини, обумовлене цим рухом, переважатиме над перенесенням молекулярною дифузією, і лише при дуже малій швидкості руху рідини основну роль починає грати молекулярна дифузія.

З гідродинаміки відомо, що швидкість рідини, яка оточує тверду поверхню, в безпосередній близькості від неї рівна нулю, а далі поступово зростає і досягає величини, що є властивою самому потоку. За межами прикордонного шару завтовшки δ_n швидкість потоку усюди однакова і має величину u . На відстані, меншому, ніж δ_n швидкість руху рідини знижується, але залишається все ж таки

достатньо великою, і перенесення речовини здійснюється так само, як і в об'ємі розчину, головним чином за рахунок руху рідини. І лише в безпосередній близькості від твердої поверхні знаходиться тонкий шар товщиною δ_g , в якому переважаюча частка речовини переноситься молекулярною дифузією. Таким чином, основний опір перенесенню розчиненої речовини чинить не весь прикордонний шар, а тільки його невелика частина товщиною b , так званий дифузійний шар. Кількість речовини dm , що проходить при дифузії через площу S за час dx , пропорційна площі, часу і градієнту концентрації. Коефіцієнт пропорційності D носить назву коефіцієнту дифузії і показує кількість речовини, що проходить в одиницю часу через одиницю площі при градієнті концентрації, що рівень одиниці. Математичне формулювання цього положення зветься першим законом Фіку, та виглядає таким чином:

$$-dm = D \cdot S \cdot d\tau (dC/dx). \quad (4.22)$$

Звідси швидкість дифузії рівна

$$-dm/d\tau = D \cdot S (dC/dx), \quad (4.23)$$

де $dm/d\tau$ – швидкість дифузії, моль/сек

D – коефіцієнт дифузії, $\text{см}^2/\text{сек}$

S – площа дифузії, см^2

dC/dx – градієнт концентрації, моль/ см^4 .

Оскільки концентрація речовини зменшується по напрямку дифузійного потоку, то градієнт концентрації має негативне значення. Позначимо концентрацію реагенту на поверхні твердого тіла через C_{π} , а концентрацію в об'ємі розчину – через C . Очевидно, що унаслідок хімічної реакції $C_{\pi} < C$. У першому наближенні можна вважати, що зміна концентрації в межах дифузійного шару носить лінійний характер. Тому величину dC/dx можна замінити приблизно рівною їй величиною $\Delta C = C_{\pi} - C$. Тоді рівняння (4.23) прийме вигляд:

$$-dm/d\tau = D \cdot S (C_{\pi} - C/\delta_g). \quad (4.24)$$

Останній вираз можна використовувати для розрахунку швидкості дифузії реагентів до поверхні твердого тіла, що розчиняється через дифузійний шар товщиною δ_g .

Щодо **третьої стадії** процесу – власне хімічній реакції, ми можемо сказати, на жаль, дуже небагато, а саме тільки те, що швидкість її повинна підкорятися загальному кінетичному рівнянню хімічних реакцій, що протікають на межі розділу між твердою і рідкою фазами:

$$dm/d\tau = k \cdot S \cdot C_n, \quad (4.25)$$

де $dm/d\tau$ – швидкість хімічної реакції;

k – константа швидкості;

S – величина поверхні, на якій здійснюється реакція;

C_n – концентрація реагенту в шарі рідини, що безпосередньо знаходиться на поверхні твердого тіла;

n – порядок реакції.

Хімічна реакція, будучи однією із стадій гетерогенного процесу, сама у свою чергу протікає через певні стадії і, отже, має свій власний механізм. Механізми різних хімічних реакцій відрізняються великою різноманітністю і не можуть бути розглянуті в загальному вигляді. Тому для вивчення кінетики хімічної реакції у кожному окремому випадку доводиться проводити відповідні експериментальні дослідження. І, нарешті, коротко зупинимося на четвертій стадії процесу - перенесенні продуктів реакції з поверхні твердого тіла в об'єм розчину. Оскільки ця стадія є дифузійною, кінетика її описується рівнянням дифузії:

$$-dm/d\tau = D \cdot S (C - C_n/\delta_g). \quad (4.26)$$

Тут символи $dm/d\tau$, C_n , і C мають ті ж значення, що і в рівнянні (4.24), але відносяться не до початкового реагенту, а до продукту реакції. Видно, що швидкість відведення продуктів реакції в об'єм розчину збільшується з підвищенням концентрації їх на межі тверде тіло - рідина і досягає максимуму при концентрації, відповідній межі розчинності. У гідрометалургійних процесах вилуговування найповільнішою стадією найчастіше опиняється друга або третя. Відповідно до цього процес контролюється або дифузією початко-

вих реагентів до поверхні твердого тіла, що розчиняється, або хімічною реакцією. Розглянемо, які чинники впливають на швидкість при дифузійному і кінетичному режимах процесу.

Припустимо, що швидкість хімічної реакції у багато разів більше швидкості дифузії реагентів. Тоді кожен іон (або молекула) реагенту, що наближається до поверхні твердого тіла негайно вступатиме в хімічну реакцію, і концентрація цих іонів у поверхні твердого тіла буде набагато менша, ніж в об'ємі розчину, тобто $C_{\pi} < C$. Так як швидкість процесу визначається при цьому виключно швидкістю дифузії, кінетика процесу повинна підкорятися рівнянню (4.24). Нехтуючи величиною C_{π} в порівнянні із C , отримуємо

$$dm/d\tau = (D \cdot S / \delta_g) \cdot C. \quad (4.27)$$

Це рівняння показує, що збільшити швидкість дифузії, а отже, і всього процесу розчинення можна різними шляхами. По-перше, пряма пропорційність між швидкістю дифузії і концентрацією розчинника C указує на те, що швидкість розчинення повинна лінійно зростати із збільшенням концентрації розчинника. По-друге, швидкість розчинення повинна зростати із збільшенням інтенсивності перемішування, оскільки при цьому зменшується товщина дифузійного шару δ_g . І, по-третє, швидкість розчинення зростатиме із збільшенням поверхні твердого тіла.

Розглянемо тепер випадок, коли швидкість хімічної реакції значно менше швидкості дифузії і процес розчинення протікає, таким чином, в кінетичній області. Оскільки повільна хімічна реакція не встигає «прибирати» іони реагенту, що доставляються до поверхні твердого тіла дифузією, концентрація реагенту в об'ємі розчину і у поверхні тіла, що розчиняється, має одну і ту ж величину C . Швидкість розчинення при протіканні процесу в кінетичній області визначається рівнянням (4.25), яке за умови $C_{\pi} = C$ набуває наступного вигляду:

$$dm/d\tau = k \cdot S \cdot C^n. \quad (4.28)$$

З цього рівняння видно, що так само, як і при дифузійному контролі, швидкість розчинення пропорційна величині поверхні твер-

дого тіла. Проте залежність швидкості від концентрації реагенту носить складніший характер і визначається порядком хімічної реакції. І лише у окремому випадку, при $n=1$, залежність швидкості від концентрації реагенту має той же вигляд, що і при дифузійному контролі. У рівняння (4.28) величина δ_g не входить, і, тому, швидкість розчинення в кінетичній області залежить від інтенсивності перемішування. При експериментальному дослідженні кінетики того або іншого гетерогенного процесу вельми важливо буває визначити, чи протікає процес в даних умовах в кінетичному режимі або в дифузійному. Щоб це зробити, необхідно мати в своєму розпорядженні об'єктивні і надійні критерії, які дозволили б на підставі експериментальних даних судити про характер стадії, що контролює швидкість всього процесу. Одним з таких критеріїв, як ми вже встановили, може служити вплив перемішування на швидкість процесу. Якщо ж зміна інтенсивності перемішування помітно не впливає на швидкість розчинення, є підстава вважати, що процес контролюється хімічною реакцією.

Другим критерієм протікання гетерогенного процесу в дифузійній або кінетичній області може служити характер зміни швидкості процесу залежно від температури. Швидкість хімічної реакції в значно в значно більшому ступені змінюється з температурою, чим швидкість дифузії. Кількісний вплив температури на швидкість хімічної реакції виражається рівнянням Арреніусу:

$$k = k_0 \exp(-E_p/RT), \quad (4.29)$$

де E_p – енергія активації хімічної реакції, Дж/моль

R – газова постійна, Дж/(моль·град)

T – абсолютна температура, К

k_0 – постійна величина, що відповідає константі швидкості реакції при $E_p=0$

k – константа швидкості хімічної реакції при температурі T .

Підставивши вираз (4.29) в рівняння (4.28), отримаємо залежність швидкості хімічної реакції не тільки від концентрації реагентів і поверхні твердого тіла, але і температури:

$$\frac{dm}{dt} = k_0 \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right) \cdot S \cdot C^n. \quad (4.30)$$

З рівнянь (4.29) і (4.30) видно, що швидкість реакції змінюється з температурою тим сильніше, чим більше значення енергії активації. Встановлено, що енергія активації хімічних реакцій, що протікають в розчинах, зазвичай вище 5...7 ккал/моль. Вплив температури на коефіцієнт і швидкість дифузії враховується рівняннями, аналогічними рівнянню Арреніусу:

$$D = D_0 \cdot \exp(-E_d/RT); \quad (4.31)$$

$$-\frac{dm}{dt} = D_0 \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \cdot S \cdot (C_n - C) / \delta_g. \quad (4.32)$$

Проте на відміну від E_p енергія активації дифузії E_d значно менше, і для процесів, що протікають в розчинах, зазвичай коливається в межах 2...5 ккал/моль.

Значення енергії активації піддаються безпосередньому експериментальному визначенню і можуть служити другим критерієм протікання процесу в кінетичній або дифузійній області. Так, значення енергії активації гетерогенного процесу, який становить 15 ккал/моль, є важливим аргументом на користь протікання процесу в кінетичній області. Навпаки, енергія активації, рівна, наприклад, всього 3 ккал/моль, свідчить про дифузійний режим процесу. Природно, що найбільше достовірні відомості про характер контролюючої стадії можна отримати, якщо обидва критерії використовувати спільно. У вузькому інтервалі температур вплив температури на швидкість хімічної реакції можна також охарактеризувати температурним коефіцієнтом швидкості реакції Y_p , що є відношенням констант швидкості реакції при двох температурах, що відрізняються на 10 град:

$$Y_p = \frac{k_{\tau} + 10}{k_t}$$

Для багатьох хімічних реакцій, що протікають в розчинах, значення Y_p коливається від 2 до 4 (правило Вант-Гоффу).

Для дифузійних процесів аналогічним температурним коефіцієнтом швидкості дифузії Y_d є відношення коефіцієнтів дифузії при двох температурах, що відрізняються на 10 град:

$$Y_d = \frac{D_T + 10}{D_T}$$

Проте на відміну від Y_p значення Y_d значно менше і зазвичай лежить в межах 1,1...1,5. Температурний коефіцієнт швидкості гетерогенного процесу піддається експериментальному визначенню і тому разом з енергією активації його може бути використано для з'ясування природи контролюючої стадії. Оскільки швидкість хімічної реакції більше залежить від температури, то при підвищенні температури іноді процес переходить з кінетичної області в дифузійну. Так само, міняючи швидкість перемішування, тобто швидкість дифузії, можна один і той же процес перевести з дифузійної області в кінетичну, і навпаки.

В даний час ще не створена теорія кінетики гетерогенних процесів, яка б надійно дозволяла передбачити швидкість того або іншого процесу. Це примушує звертатися у кожному окремому випадку до відповідних експериментальних досліджень. Методика цих досліджень може бути різною, але у всіх випадках повинна забезпечувати виявлення залежності швидкості розчинення від основних параметрів процесу (концентрації ціаніду і кисню, температури, інтенсивності перемішування). Як об'єкт досліджень можуть бути вибрані металеве золото і срібло, узяті у вигляді порошку або у вигляді тіл правильної геометричної форми (пластини, диски, циліндри і т. д.).

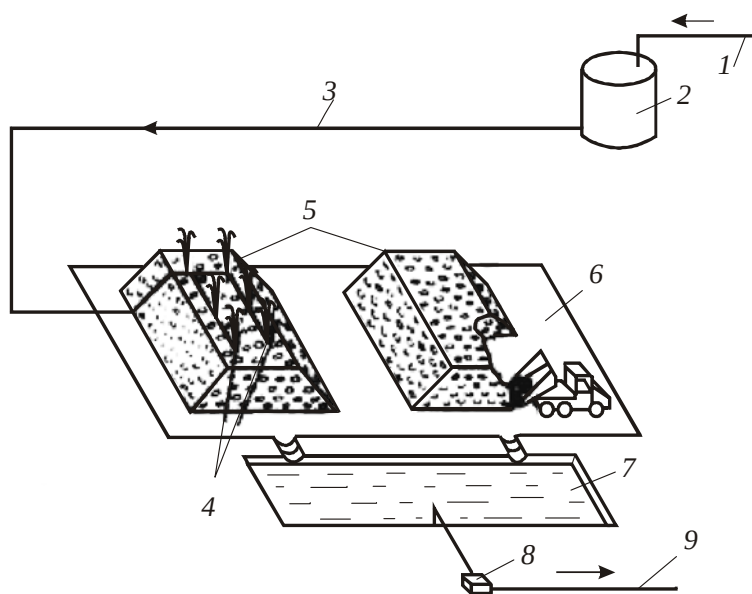
4.3 Загальні положення теорії і технології процесу ціанування

На золотовитягувальних підприємствах всього світу застосовують два способи контакту ціаністих розчинів з рудою:

- просочування (перколяція) розчину через нерухомий шар матеріалу;
- агітація, що характеризується перемішуванням пульпи.

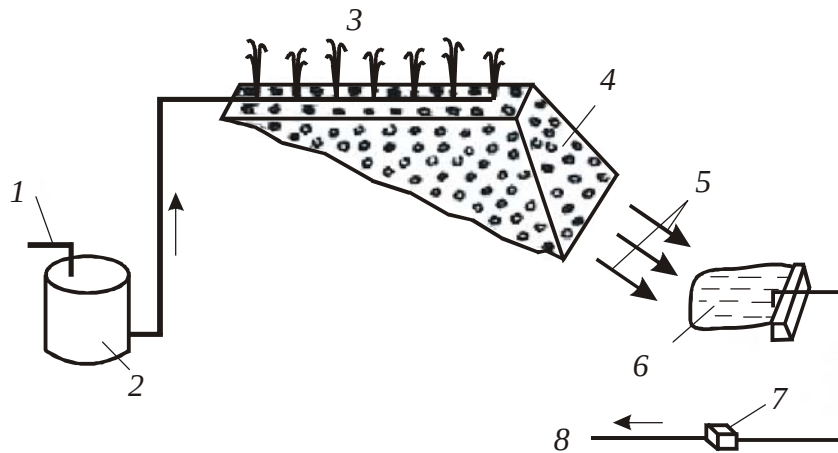
Як ясно з цих визначень, перколяцію можна застосовувати до матеріалів такої дрібнини, яка дозволяє ціаністим розчинам просо-

чуватися через шар руди природним чином. Звідси необхідність попереднього відділення тонких класів (зазвичай $-0,074$ мм) класифікацією. На перших етапах розвитку ціаністого процесу його вели по повній перколяції, тобто обробляли всю руду просочуванням, обмежуючись дрібним дробленням до $12...6$ мм (вихід мулів при цьому був малий). Надалі (після розробки відповідного устаткування) почали застосовувати роздільний процес, коли подрібнений матеріал класифікували і роздільно ціанували піски (просочуванням) і фракцію мула (агітацією). Перколяційне ціанування, у свою чергу, можна умовно розділити на наступні способи: чанове, купчасте та підземне. У чановому варіанті процес триває від 4 до 14 діб. Процес складається із заповнення чану, нерухомого контакту завантаження і ціаністого розчину, промивки завантаження і його відділення. В даний час цей вид ціанування застосовують рідко, в основному на підприємствах малої продуктивності. На рисунках 4.1-4.3 схематично зображено два способи купчастого вилуговування: з використанням підготовлених майданчиків (рис. 4.1) і укосів (рис. 4.2), а також підземне вилуговування з виходом рудного тіла на поверхню (рис. 4.3,а) і без виходу (рис. 4.3,б).



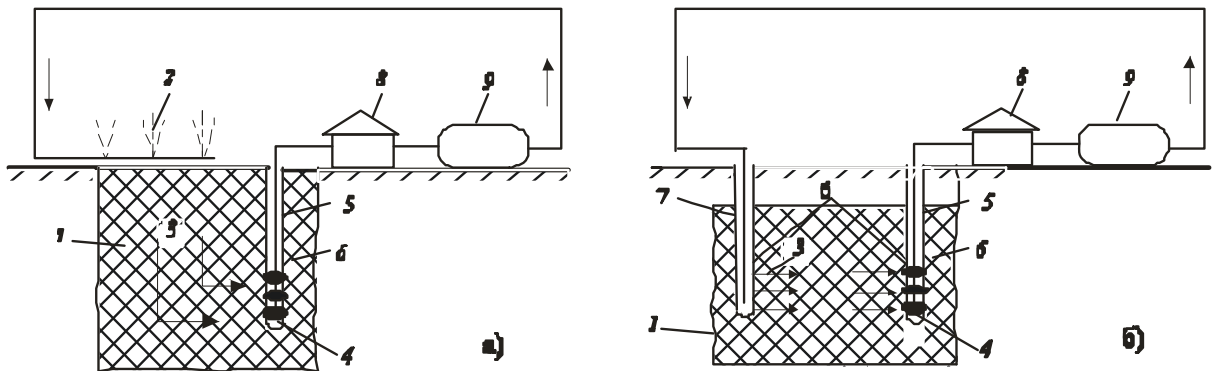
1 – відпрацьований розчин після осаджування; 2 – ємкість для приготування і коректування складу розчинника; 3 – ціаністий розчин; 4 – розбризкувачі; 5 – купа; 6 – підстава купи; 7 – басейн - збірка розчину купчастого вилуговування; 8 – насос; 9 – розчин на осадження.

Рисунок 4.1 – Система купчастого вилуговування



1 – відпрацьований розчин після осадження; 2 – ємність для коректування складу розчину; 3 – розбризкувачі; 4 – відвал на укосі; 5 – дренаж насиченого розчину; 6 – збірка розчину; 7 – насос; 8 – розчин на осадження.

Рисунок 4.2 – Система вилуговування "укосів"



а - з виходом рудного тіла на поверхню; б - без виходу на поверхню; 1 – рудне тіло; 2 – розбризкував; 3 – струм розчинника; 4 – насос (занурювальний тип); 5 – свердловина для збору розчину; 6 – перфорована труба; 7 – свердловина для закачування розчину; 8 – пристрій для осадження; 9 – ємність для корегування складу розчину

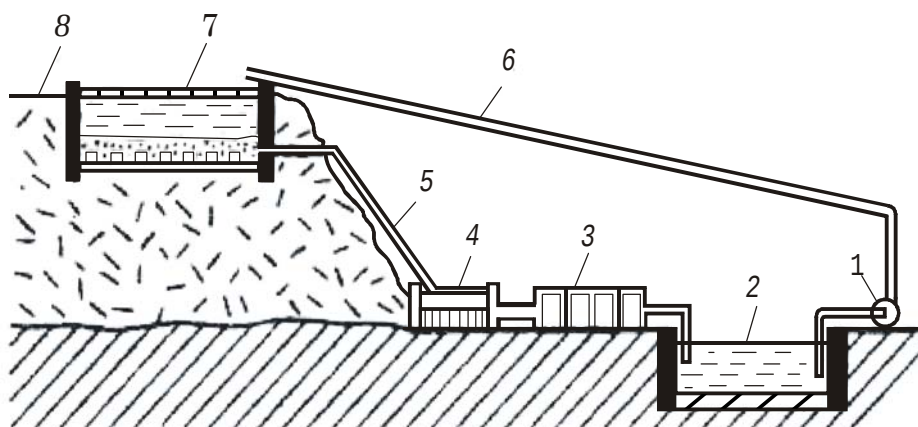
Рисунок 4.3 – Система підземного вилуговування

При купчастому вилуговуванні на рівних майданчиках з водонепроникною підставою споруджують купи, які зрошують вилуговуючим розчином. Якщо мінералогічний склад відвалів і рельєф місцевості дозволяють, іноді можна організувати процес перколяції на укосі, по якому розподілено відвал. При підземному вилуговуванні, яке в промисловому масштабі для витягування золота поки не використовують, можна розбризкувати розчин безпосередньо на поверхню рудного тіла або подавати через перфоровану трубу, яку введено в свердловину.

Не дивлячись на те, що підземне вилюговування застосовують в промисловому масштабі для витягування урану і міді, його реалізація в золотопереробці ставиться під сумнів в першу чергу з-за значних втрат ціаністих розчинів по тріщинах в породі (можливими об'єктами могли б стати відпрацьовані гірські вироблення). Якщо з втратою ціаніду, як розчинника, і втратами золота ще можна було б змиритися з-за відносної дешевизни процесу, то попадання ціаністих солей в поверхневі або підземні водні потоки може привести до екологічної катастрофи.

4.4. Чанове перколяційне ціанування

В Зімбабве є 4000 золотих копалень і приблизно на 350 з них в даний час продовжується робота (в більшості випадків витягують золото з накопичених раніше відвалів). Якщо відвали містять пористий матеріал на основі оксидів заліза, в цьому випадку в Зімбабве використовують купчасте ціанування золота з шматків розміром до 75 мм (відвали родовища Кемпердаун). Для переробки відвалів, кварцових пород, цей спосіб не є доцільним, зважаючи на низьку швидкість просочування розчинів. Тому крем'янисті відвали переробляють чановим перколяційним вилюговуванням. Типова установка продуктивністю по руді 1000 т/місяць складається з восьми чанів-перколяторів, двох жолобів цементації, освітлювача і збірника розчинів (рис. 4.4.).



1 – насос для перекачування оборотного розчину; 2 – ємність для збору розчину, що відпрацьовано; 3 – чан для осадження золота; 4 – чан для фільтрування золотовмісного розчину; 5, 6 – трубопроводи; 7 – чан для перколяції; 8 – відвальні хвости.

Рисунок 4.4 – Установка для перколяції золота з хвостових відвалів;

Перколятори будують з обпаленої цеглини на бетонній підставі. Штучне днище складається з битої цеглини, покритої мішковиною і шаром піску завтовшки 50 мм. Перколятор має діаметр 5 м, висоту 1,5 м, вміщає 40 т руди і коштує 400 дол. Перколятори розміщують безпосередньо у відвалі. Пісочний освітлювач має діаметр 3 м. Жолоби цементаций мають розмір $0,5 \times 0,5 \times 0,7 \text{ м}^3$. Розчин з перколяторів поступає в освітлювач і жолоби цементации самопливом, завдяки чому скорочується насичення його повітрям. Установку обслуговують 13..15 чоловіків.

Для установки продуктивністю 1000 т/місяць проведено техніко-економічний розрахунок, що включає оцінку капітальних (табл. 4.1) і експлуатаційних (табл. 4.2) витрат при перколяційному чановому ціануванні золота. В результаті визначено, що при ціні золота 12,9 дол./г рентабельна переробка 12 тис.т хвостових відвалів при середньому вмісті в них золота 0,54 г/т. При переробці 48 тис.т цієї сировини можна отримувати прибуток при вмісті золота 0,44 г/т. Фірма "Нортумберленд майнз" (Канада) розробила проект організації перколяційного вилуговування на базі родовища Кокрем Хол (півострів Нова Шотландія), що містить 900 тис.т руди з 2,4 г/т золота. Рудне тіло залягає на глибині 90 м. Передбачається будівництво кар'єру, трьох стадійного вузла дроблення, хвостосховища і необхідних допоміжних споруд. Руду гранулюють з добавкою портландцементу і вилуговують протягом 72 годин. у чанах розміром $9 \times 15 \text{ м}^2$, що вміщають 450 т руди. Вартість проекту 3,2 млн дол. Витягування, що очікують – 80 %. Собівартість металу 8 дол/г. Запаси копальні оцінюють у 1 млн.т руди, вміст золота 1,86 г/т.

Таблиця 4.1 – Капітальні витрати на будівництво установки чанового перколяційного вилуговування.

Тип обладнання	Кількість одиниць	Вартість одиниці, дол.	Загальна вартість, дол.
Чан-перколятор	8	400	3200
Чан-освітлювач	1	250	250
Чан-збірник розчину, що збеззолочено	1	600	600
Труби	100 м	1,7	170

Продовження табл. 4.1

Клапани чавунні	10	23	230
Насос	1	450	450
Екстрактор для осаджування золота	2	250	250
Оснастка осаджувальної установки	—	1000	1000
Робочий інструмент	10	75	750
	25	10	250
Трактор	1	7400	7400
Трейлер 5 т	1	2500	2500
Інші витрати	—	—	3000
Разом			20300

Таблиця 4.2 – Щомісячні експлуатаційні витрати при роботі чанової перколяційної установки.

Стаття витрат	Кількість	Вартість, дол.	Загальна вартість, дол
Заробітна плата	—	—	2130
Реагенти:			
Вапно	3 т	25	75
Ціанід	13 кг	85	1105
Цинк	1 кг	175	175
Флокулянт	1 кг	80	80
Дизельне паливо	1 т	300	300
Мастило	1 т	200	200
Транспортні витрати	—	—	750
Заміна робочого інструменту	5	10	50
Усього			4865

4.5. Купчасте вилуговування золота

Цей спосіб витягування благородних металів з низькосортних руд набув широкого поширення за кордоном, чому, зокрема, сприяло підвищення цін на золото. В даний час купчасте вилуговування застосовують приблизно на ста зарубіжних родовищах. Наприклад, у США, установки купчастого вилуговування є на всьому заході країни від штату Монтана до Арізони. Найбільше ефективно золото і срібло витягуються з окварцованих і вапняних осадкових порід, піщаного доломіту і сланців, кварцових і вулканічних порід. Ускладнює процес ціаністого вилуговування в купах присутність в руді

частково окислених сульфідів сурми, цинку, заліза, міді, миш'яку, вуглецевих матеріалів, кислотоутворюючих з'єднань, наявність золота і срібла з поверхнею, що пасивована. Застосовують два види вилуговування в купах: "швидке" вилуговування роздробленої руди і тривале, без попереднього подрібнення. У першому випадку руду дроблять до 25 мм і менше, потім укладають в купи заввишки 1,0...2,5 м, що містять 1...10 тис.т руди. Тривалість ціанування 7...30 діб.

У другому випадку використовують нероздроблену пористу породу, що здобувають відкритим способом (зазвичай за допомогою вибухових робіт). Руду з шматками до 150...160 мм укладають в купу заввишки 6...9 м, що містить від 10 тис.т до 2 млн.т руди. В цьому випадку тривалість ціанування збільшується до декількох місяців. У США вилуговують руду що містить, як правило, до 2 г/т золота. Виключенням є установка фірми "Емселко минерэлз" на копальні Еллігейте-рідж, де переробляють руду із вмістом золота 4,12 г/т. Продуктивність установок купчастого вилуговування коливається від 200 тис. до 815 тис.т/рік. Купчасте вилуговування є відносно простою операцією при витяганні з руд золота і срібла, вартість якої істотно нижча, ніж вартість фабричного безперервного протиточного процесу. Так, експлуатаційні витрати при купчастому вилуговуванні знаходяться в межах від 3,5 до 5,5 дол на тонну руди, а при агітаційному вилуговуванні - від 8,6 до 9 дол/т. Витягування золота при купчастому вилуговуванні зазвичай складає 50...70% проти 90% при переробці тієї ж руди звичайними заводськими методами.

Таблиця 4.3 – Калькуляція вартості переробки золотої руди купчастим вилуговуванням

Види витрат	Вартість, дол./т руди
Підготовка ложі	0,80
Агломерація	1,85
Укладання руди	0,50
Реагенти	0,75
Обслуговування процесу	0,85
Десорбція золота і регенерація вугілля	0,12
Інші	0,50
Всього	5,75

У табл.4.3 приведені витрати на купчасте вилуговування 30 тис.т умовної золотовмісної руди з циклом вилуговування 30 діб. Руду на майданчик купчастого вилуговування зазвичай доставляють автосамоскидами. Купи укладають без заїзду самоскида на її поверхню і формують ковшовими навантажувачами. В окремих випадках використовують рихлюючі машини. На деяких копальнях купи формують за допомогою мостового перевантажника конвеєрного типу, робота якого повністю автоматизована. Перевантажник може формувати купу шириною до 60 м і робить це на 1...1,5 тижні швидше, ніж ковшові навантажувачі.

При формуванні купи руду насипають на шар гравію (300...400 мм) або крупношматкової руди (13...100 мм) для безперешкодного проходження перколяційних розчинів між рудою, що вилуговується, і майданчиком купчастого вилуговування. Зрошування купи розчином здійснюють розбризкуванням через розподільні трубки або з використанням "басейну" ціаністого розчину, що влаштовано зверху купи. Для розбризкування розчину використовують розпилювачі з гумових трубок і механічні розбризкувачі. Радіус дії розпилювачів досягає 9 м, механічних розбризкувачів – понад 10 м.

Просочування розчину з використанням "басейну" відбувається у ряді випадків інтенсивніше. При вилуговуванні цим способом доломітової руди (50 % класу –150 мкм) з тонковкрапленим золотом на установці фірми "Віндфол Венчурі" з висотою купи 10,6 м швидкість просочування розчину складає $24 \text{ дм}^3/(\text{м}^2 \text{ на год.})$, що в 2,4 разі швидше, ніж в середньому по установках купчастого вилуговування. Концентрація ціаніду у розчині залежно від характеристики руди складає 0,2...1,8 кг/м³. Витрата ціаніду натрію при вилуговуванні золота складає 0,25...0,5 кг/т, при вилуговуванні срібла – до 1 кг/т. Як захисну лугу використовують їдкий натр, рН розчину підтримують в межах 9,5...11.

Однією з головних проблем при здійсненні процесу купчастого вилуговування є наявність в руді частинок мула або глини, які утруднюють просочування розчину через шар руди. Великий вміст глини може привести до утворення застійних зон і каналів, що ізолюють частину руди від контакту з розчином. Оскільки частинки

руди малого розміру вилуговуються швидше і повніше, ніж великі, руду перед ціануванням часто подрібнюють, що служить джерелом появи дрібних класів, які підсилюють утворення каналів. Навіть без операції подрібнення деякі руди проявляють здібність до дезинтеграції з утворенням глинистої фракції в результаті вивітрювання або дії природних розчинників. Для усунення цього явища на ряді підприємств США використовують агломерацію. Температура навколишнього середовища істотно впливає на швидкість реакції взаємодії срібла і ціаністих розчинів; нижче 283 К швидкість взаємодії помітно знижується. Разом з тим, на практиці установки купчастого вилуговування працюють в холодних атмосферних умовах до тих пір, поки розчини не починають замерзати, тобто протягом декількох місяців в році. У зв'язку з цим розробляються методи нагріву розчинів купчастого вилуговування.

Перспективним визнано нагрів розчинів за допомогою сонячного тепла, що достатньо легко здійснено в південних штатах США, що є посушливими в умовах малої хмарності. Джерелом тепла для розчинів вилуговування можуть бути також відстійні ставки після випаровування солі. Відмічено, що на більшості установок купчастого вилуговування втрати розчинів за рахунок випаровування досягають від 10 до 25 %. Оскільки ціаністі розчини повинні містити якомога більше кисню, що найлегше досягається при розбризкуванні розчину (зрошування купи), то його втрати за рахунок випаровування зростають. Ще однією проблемою є утворення нерозчинних солей кальцію в розподільних трубах, через які проходять розчини. Це явище найнеприємніше при використанні у якості захисної луги вапна. На одній з установок, що діють, виникали також труднощі, які пов'язані з наявністю солей барію, - це приводить до забивання отворів розприскувачів. Мінеральні осади змусили технологів відмовитися від елементів з малими розмірами отворів в розподільній системі при зрошуванні куп, наприклад від розбризкувачів і труб іригаційного типу, що використовують при вилуговуванні міді.

На деяких установках в США для зупинки розчинності мінералів, що містять кальцій, використовують інгібітор – органічний фосфат "Surfo-H35", що змішується з ціаністим розчином. Витрата

води при купчастому вилуговуванні вища, ніж при традиційних методах ціанування. Купа зрошується порівняно тривалий час. У зв'язку з цим є важливим питання якості води, оскільки можливо утворення карбонатів кальцію, ярозитів і інших з'єднань, які можуть погіршити проникність купи. За наявності в рудах тонких класів, що різко уповільнюють швидкість просочування розчинів при купчастому вилуговуванні, використовують механічне гранулювання матеріалу за допомогою різних грануляторів - барабанних, дискових, стрічкових і вібраційних. Для змочування руди при механічному гранулюванні використовують ціаністі розчини. Іншим шляхом є агломерація руди за допомогою спеціальних в'язучих речовин, що додаються. На ряду установок, що експлуатуються в США, як в'язуче використовують портландцемент. Питома швидкість перколяції після агломерації руди збільшується з 0,005 до 25 м³/(м²/год), тобто в п'ять тисяч разів. Витягування золота з руд родовищ США при цьому збільшилося на 0,8...1,0 %, а срібло на – 5...35 %.

Фірма "Саратога майнз" (США) запатентувала і використовує метод агломерації з використанням як матеріал, що пов'язує, вапняного пилу цементних заводів. Вартість цього відходу цементної промисловості в шість разів дешевше за вартість портландцементу. Крім того, вапняний пил цементних печей може служити як захисна луга в ціаністому процесі.

Запропоновано з приготованої при агломерації суміші формувати будівельні вироби у вигляді цегли або труб. Вироби витримують на повітрі протягом 28 діб, пропарюють або нагрівають. Потім з формованих виробів збирають пакети так, щоб отвори, які зроблені при формуванні, утворили в пакеті вертикальні канали, а труби встановлюють в пакеті вертикально. Пакети зрошують оборотною водою для вилуговування благородних металів, а вироби використовують потім в будівництві. За п'ять діб вилуговувалося 90 % Au, за 10 діб витягувалося 75 % Ag. В даний час в західній частині США працюють 36 промислових установок по купчастому вилуговуванню руд золота і срібла, що попередньо агломеровані. Узагальнений досвід роботи таких установок на прикладі п'яти з них, що

мають продуктивність по руді від 20 до 3000 т/добу. В більшості випадків руду перед агломерацією дроблять до розміру 20...25 мм. Агломерацію проводять шляхом змішення руд з 2,3...4,5 кг/т цементу і зволоження водою або концентрованим розчином NaCN до 8...16 % в барабанних змішувачах. Цемент, що додається, забезпечує створення захисної лужності при вилуговуванні ціаністими розчинами. Перед завантаженням в купи підготовлену суміш залишають не менше ніж на 8 годин для твердіння.

Звідні показники роботи деяких підприємств США, що застосовують купчасте вилуговування золота, приведені в табл. 4.4. На копальнях фірм "Кенделеріа Патнес", "Вестерн Стейт Гоулд Майнє" і "Вестерн Віндфол" купчастому вилуговуванню піддають золотonosні, тонковкраплені, окислені, метаосадні породи, що містять 0,6...1,5 г/т золота, а на копальні фірми "Смоуки Вэли Маунтін" - руду, яка є твердим ріолітовим ігнімбрітом. Основним продуктом на п'яти копальнях є золото, на копальні фірми "Кенделеріа" - срібло. Продуктивність копалень складає від 1000 до 10000 т/добу. На копальні фірми "Карлін Майн" купчастому вилуговуванню піддають половину руди, що здобувається. На трьох копальнях руду вилуговують без дроблення, на трьох інших руду дроблять до 9,5...25,4 мм, а на одній копальні проводять агломерацію роздробленої руди.

На копальнях використовують три види майданчиків для вилуговування: з асфальтовим покриттям товщиною від 10 до 30 см (для багаторазового використання); з покриттям з ущільненої глини завтовшки 13...46 см; з тонким пластиковим покриттям на шарі ущільненої глини. Підставою майданчиків всіх типів служить шар гравію або роздробленої породи завтовшки 10...46 см. Майданчики мають нахил 2...4° в двох напрямках для зливу розчинів вилуговування в жолоби з пластиковою футеровкой, що прокладено з двох сторін майданчику.

Таблиця 4.4 – Характеристика деяких підприємств в штаті Невада (США), що використовують купчасте вилуговування золота.

Назва фірми	Характеристика руди			Підготовка руди	Основа купи	Спосіб витягування з розчину	Продуктивність		Прямі витрати, дол/т руди	Кількість служб.
	Тип	Запаси, млн.т	Вміст, г/т				По руді, тис.т/рік	По золоту (серебру), т/рік		
“Елігейт Рідж” “Емселко”	Кремневі осадочні породи	4,5	4,1 золото	Дроблення до –18 мм, агломерація	30 см шар глини	Адсорбція вуглем	680	2,177 золото	–	140
“Бутстреп” “Карлін”	Окислені осадочні породи	0,9	1,5 золото	–12мм горна порода	шар глини	Адсорбція вуглем (54 % золота)	200	0,186 золото	1,87 (1979 р.)	–
«Бореліс» «Хьюстон Оїленд Майнінг»	Мінералізовані вулканічні породи	2,3	3,1 золото	Дроблення до –50мм, агломерація	13 см шар асфальту	Осадження, (70 % золота)	408	0,871 золото	–	60
“Гоулд Ейкес” “Кортес”	Оксиди, сланець брекчія	4,5	1,2 золото	Недроблена горна порода	38 см шар хвостів фабрики	Адсорбція вуглем (55 % золота)	907	0,622	0,73	–
“Раунд Маунтін” “Смоукі Велі”	Ріоліт, туф	5,4	2,1 золото	Дроблення до –12мм	5 см шар асфальту з гумою и 13 см асфальту	Адсорбція вуглем (67 % золота, 30 % срібра)	1800	1,866 золото	5,86 (1980 р.)	129
“Тускарора” “Елко Компані”	Інтрузивний андезіт	0,45 **	0,7 золото	Недроблена горна порода (до 150мм)	Шар глини	Осадження (50 % золота, 40 % срібра)	91	0,031 золото	7,17 (1980 р.)	9
“Виндфол” “Еурека”	Доломіт	0,9	1,0 золото	Теж	5 см шар асфальту	Адсорбція Вуглем (80% золота)	200	0,155 золото	4,33 (1980 р.)	39
“Ортіз” “Емкон”	Кварц, брекчія	4,5	1,7 золото	Дроблення шар до –18мм	5 см шар асфальту с гумою и 13 см шар асфальту	Теж (90 % золота)	680	1,088 золото	3,94 (1980 р.)	46

* У дужках приведено загальне витягування благородних металів.

** Копальневі відвали.

На копальні фірми "Кенделеріа" на одному майданчику розмір 1280×304 м (можливо, найбільша в світі) мають в своєму розпорядженні 12 куп завдовжки 304 м і шириною 91 м, кожна. На більшості копалень є декілька майданчиків. Так, на копальні фірми "Карлін" їх п'ять, кожна розміром 91×46м вміщає 16 тис.т руди. Руду зсипають на майданчик з самоскидів і потім укладають в купу бульдозерами. Висота куп змінюється від 3 до 9...10,5 м. Після закінчення вилюговування руду видаляють з майданчика і на її місце насипають нову, або нову купу насипають поряд із старою; на копальні фірми "Вестерн Віндфол" нову купу укладають безпосередньо на стару. У одних випадках на стару купу укладають водонепроникний майданчик, в інших - розчин для вилюговування проходить через нову і стару купи для збільшення витягування. Розчин подають на поверхню купи за допомогою відцентрових насосів і пластикових труб в кількості від 60 до 380 м³/хвил (залежно від розміру купи).

На більшості копалень використовують розбризкувачі різного типу. На копальні Карлін водний розчин ціаністого натрію подають на кожен купу системою спринклерів (розбризкувачів) з розрахунку його витрати 0,375 кг/т руди при питомій швидкості просочування близько 10 дм³/(м² рік). Після вилюговування отримують розчин з рН~9, що містить до 0,145 кг/т ціаністого натрію.

На копальні фірми "Вестерн Віндфол" розчин не розприскують, а заливають в спеціально влаштовані поглиблення на поверхні купи. Басейни для збору вилуженого і оборотного розчинів розташовані зазвичай поряд з майданчиком і вміщають приблизно від 4 до 7,5 тис.м³. Загальний цикл вилюговування складає від 30 до 90 діб. На копальні фірми "Карлін" - 30 діб, з них вилюговування займає 14 діб. На копальні фірми "Смоукі Велі" цикл складає 48 діб, з яких 40 - вилюговування, 2 - промивка, 2 - повний злив розчину, 4 - укладання і розвантаження купи. На двох копальнях вилюговування здійснюють до тих пір, поки витягування золота є економічним. Найбільш інтенсивний перехід золота в розчин спостерігається приблизно в перший тиждень вилюговування, в подальшому він поступово знижується.

Найбільшим виробником золота в США серед підприємств, що використовують купчасте вилуговування, є "Смоукі Велі" (штат Невада). Запаси руди на цьому родовищі відкритого типу складають 38 млн. т з середнім вмістом золота 1,5 г/т. Руду з кар'єру доставляють автосамоскидами вантажопідйомністю 50 і 80 т на фабрику, де використовують трьохстадійне дроблення у відкритому циклі, при цьому на першій стадії застосовують гираційну дробарку. Продукт циклу дроблення –9,5 мм також за допомогою автосамоскидів поступає на майданчик для купчастого вилуговування.

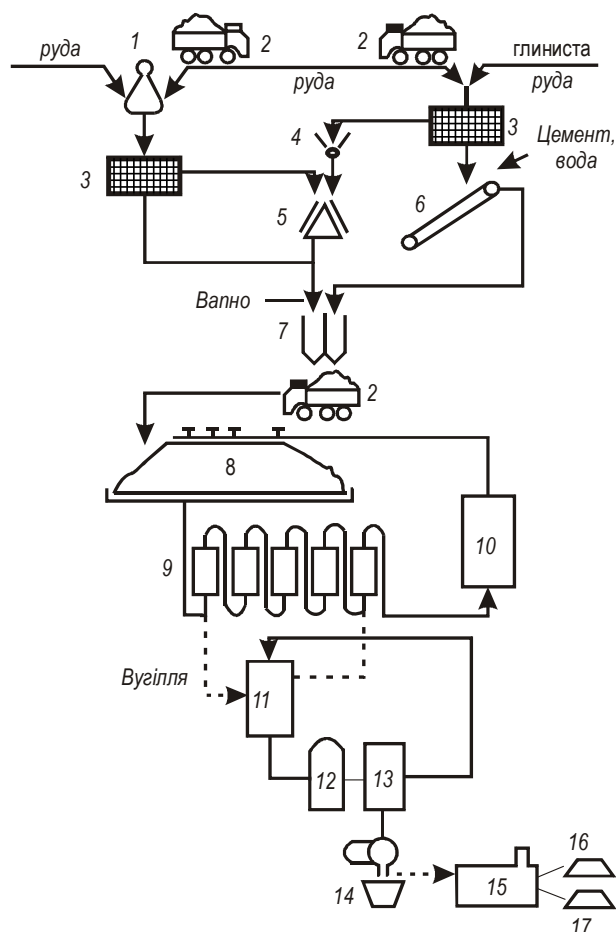
Організація процесу на установці фірми "Смоукі Велі" істотно відрізняється від традиційного способу проведення купчастого вилуговування. Майданчик розміром 880×76 м розбито на 24 секції з індивідуальними системами зрошування і під'їзними шляхами. У будь-який момент 19 секцій знаходяться на вилуговуванні, одна - на промивці, одна - на дренажі розчину, одна - на завантаженні, одна - на розвантаженні і одна залишається вільною. Висота куп досягає 10,7 м. При споруді секцій використовують спеціальні навантажувачі і бульдозери, ємність кожної секції 14 тис.т руди. Час вилуговування складає 40 діб, промивки і дренажування розчинів – по 2 доби, завантаження і розвантаження – 4 доби. Отримувані в результаті вилуговування розчини містять близько 1 г/м³ золота при рН 9,5...10,0. Витрата ціаніду і вапна складає близько 0,22 кг/т руди.

Купчасте вилуговування золота і срібла здійснюють на копальні "Ортіз" фірми "Гоулдфілдз Майнінг" (США). Частишки золота і срібла в даному родовищі в основному знаходяться в мікроскопічних тріщинах піриту або на межі зерен залізовмісних мінералів. Співвідношення золота до срібла відповідає приблизно 6:1. Достовірні запаси становлять 6841 тис.т руди, що містить 1,82 % золота, і 1580 тис.т руди із вмістом 0,51 г/т золота. Після трьох стадій дроблення 60 % продукту класу –9,5 мм направляють на вилуговування. Майданчик для вилуговування, що має ухил 4° для зливу розчину, покрито двома шарами асфальту. Верхній шар - високоякісний асфальт завтовшки 18 см з гумовою прокладкою в середині; нижній шар - так званий "гідралічний асфальт" завтовшки 5 см. Майданчик розміром 61×390 м розділено ребрами заввишки 0,23 м на 8 се-

кцій розміром 61×49 м. За допомогою порталного крану заввишки 7м руду засипають в кожну з восьми секцій майданчику, при цьому отримують багатогребінчасту купу заввишки 5,8 м. Золото вилуговують розчином, що містить 0,1 % NaCN, з добавкою вапна для регулювання рН на рівні 10,2. Вапно додають в продукт третього дроблення в кількості 3 кг/т. У розчин додають також спеціальні агенти, що запобігають осадженню карбонату кальцію в процесі вилуговування і сорбції. Розчин подають через 8 труб діаметром 102 мм, від кожної труби відходить 8 шлангів діаметром 51 мм, укладених на поверхні гребенів купи на відстані 7,6 м один від одного. На кожному шлангу встановлено 6 розбризкувачів також на відстані 7,6 м один від одного, радіус розбризкування 12,8 м. Цикл вилуговування зазвичай складає 70 діб. Розчин після вилуговування пропускають через ряд сит і відстійників і зливають у бетонних зумпфи місткістю по 132 м³, з яких розчин закачують із швидкістю 2,8 м³/хвил в сорбційну установку для витягування золота.

У 1986 р. почала експлуатуватися золотовитягувальна фабрика "Самметвіль", розташована недалеко від Дуранго (штат Колорадо, США) на висоті від 3400 до 3700 м над рівнем моря. Вулканічні породи, до яких відносять мінералізацію на даному родовищі, є пористими, що обумовлює їх хорошу проникність при купчастому вилуговуванні. На копальні здобувають руду двох типів: кускову кварцову і глинисту, яка асоційована із зонами руйнування в рудному тілі. Твердішу кварцову руду піддають двохстадійному дробленню в гіраціонній і короткоконусній дробарках до фракції –38 мм (рис. 4.5). Глиниста руда поступає спочатку на контрольне грохочення для відділення шматків кварцової руди, потім підрешітний продукт направляють на агломерацію з додаванням цементу і води.

Підготовлена руда кожного типу поступає в бункер з стрічкового конвеєра завдовжки 1,2 км. Доставка руди в цикл дроблення і на майданчик для купчастого вилуговування площею 0,44 км² здійснюється самоскидами. Підставою купи служить шар глини завтовшки 60см, над яким знаходиться шар піску 50 мм. Поверх шару піску укладена поліетиленова мембрана.



1 – гіраційна дробарка; 2 – самоскиди; 3 – грохоти; 4 – щічна дробарка; 5 – конусна дробарка; 6 – конвеєр для агломерації; 7 – бункери; 8 – купа; 9 – колони з активним вугіллям; 10 – збірка оборотного розчину; 11 – чан десорбції; 12 – деаераційна башта; 13 – фільтр-прес для осадження; 14 – розлив сплаву Доре на аноди; 15 – афінаж; 16 – злитки золота; 17 – злитки срібла.

Рисунок 4.5 – Схема процесу купчастого вилуговування на фабриці "Самметвіль" (США)

Питома швидкість просочування ціаністих розчинів складає $0,2 \text{ дм}^3/(\text{хвил} \cdot \text{м}^2)$ для кварцової руди і $0,12 \text{ дм}^3/(\text{хвил} \cdot \text{м}^2)$ для глинистої руди. Установа експлуатується 7 місяців в році, надалі передбачається перейти на цілорічну експлуатацію за рахунок введення операції підігріву розчинів для вилуговування.

У 1982 р. компанія "Пінсон Майнінг" почала використовувати купчасте вилуговування на базі двох родовищ золота в північній частині штату Невада (США). Майданчик для купчастого вилуговування займає $0,65 \text{ км}^2$, купи мають розмір $6 \times 91,5 \times 116 \text{ м}$, підставою купи є шар глини (300...450 мм), покритий гравієм (150...300 мм). За час дії установки передбачається переробити 60 куп, кожна

з яких містить 81,5 тис.т руди. Вміст золота в руді коливається від 0,35 до 1,35 г/т, його витягування за 60 днів вилуговування досягає 75%.

Міністерством природних ресурсів Канади вивчена можливість купчастого вилуговування золота на півночі провінції Онтаріо в умовах холодного клімату. У цьому районі розташована значна кількість багатих родовищ золотовмісних руд, що є переважно кварцовими і сланцевими породами. Ці родовища містять більше 7,8 млн.т достовірних і вірогідних запасів руди, що містить 5,9 г/т золота, і близько 8,2 млн.т розвіданих запасів такої ж руди. При досліді руду, роздрібнювану до 12,7 мм, вилуговували розчином, що містить 0,1 % NaCN і 0,1 % Ca(OH)₂, протягом 75 діб; в результаті витягування в розчин склало 85...90 %. Враховуючи холодний клімат, розчин заливали в спеціальні поглиблення - басейни на поверхні купи, підтримуючи в них гідростатичний натиск на рівні 0,9...1,2 м. При такому методі після утворення шару льоду в басейні купи можна вилуговувати аж до повного застигання розчину в басейнах. Дослідження показали, що, не дивлячись на гіршу проникність цих руд в порівнянні з окисленими, такими, що переробляються методом купчастого вилуговування, не дивлячись на холодний клімат, що уповільнює процес вилуговування і що дозволяє вилуговувати руду більше 7...8 місяців в році, купчасте вилуговування сланцевих золотовмісних руд Канади є рентабельним. У США також ведеться витягування золота купчастим вилуговуванням в умовах відносного холодного клімату. Термін роботи вдається подовжити установкою систем обігріву розчину. Так, фірма "Смоукі Велі" повідомляє про виробництво робіт при температурі нижче 10 °С. Розчин після сорбції золота пропускають через зумпф з двома погрузними пальниками; в результаті температура підвищується до +17 °С. Витрата дизельного палива на нагрів розчинів складає близько 11,5м³/добу, витрата ціаніду натрію – 0,3 кг/т руди.

Купчасте вилуговування золота із старих відвалів копальні Грабстейк (штат Невада, США) здійснюється фірмою "Рісосез Америка". У добу переробляють 200 т руди, що містить 2,4...4,8 г/т золота, в рік – 18 тис. т руди. Руду дроблять в пересувній дробарці з

маркою "Сиде Репідс" до $-9,5$ мм і комкують в барабанному грануляторі з добавкою 6 кг/т портландцементу і ціанідного розчину (до вологості 10%). Для купчастого вилуговування використовують три майданчики загальною площею 743 м^2 , покриті шаром гравію і поліхлорвініловою плівкою. Майданчики мають невеликий ухил для стоку розчину в загальний жолоб і потім у відстійний басейн місткістю 4 м^3 , з якого освітлений розчин прямує в збірний басейн місткістю 150 м^3 з пластиковим покриттям. Вилуговують розчином ціаниду натрію, що подається в кількості $0,5\text{ кг/т}$ через розбризкувачі (по 32 на кожну купу), які, зазвичай, використовують для зрошування полів. Вилужений розчин із збірного басейну пропускають через діатомітовий фільтр і направляють в деаераційну башту (з рівнем розрідження понад $24,7\text{ кПа}$) для зниження змісту кисню менше $0,0002\%$. Потім в розчин додають цинковий пил для осадження золота і срібла, які відокремлюють від розчину на другому діатомітовому фільтрі. На копальні "Грабстейк" упроваджена автоматизована система контролю і управління процесом купчастого вилуговування, яка розроблена фірмою "Хайдтек Індастріз" (США).

У ПАР процес купчастого вилуговування для переробки руд, багатших по золоту, чим в Північній Америці, не застосовують. Проте відомо використання цього типу вилуговування для витягування золота з поверхневих відвалів району Вітвотерсренд і з невеликих підземних розробок. У старих поверхневих відвалах золото-витягувальних фабрик ПАР знаходиться близько 1300 т золота, при цьому вміст золота складає: у шламових греблях району Східного Ренда $0,26\ldots 0,84\text{ г/т}$, в таких же греблях районів Клерксдорпа, Евандера і Оранжевій провінції – $0,4\text{ г/т}$, в Піскових відвалах Центрального Ренда, Західного Ренда і Вітвотерсренда – $0,7\ldots 1,0\text{ г/т}$. Всього в ПАР запаси відходів золотопереробляючих підприємств минулих років складають $3,5$ млрд. т. Крім того, щорічно на 19 фабриках флотацій утворюється 80 млн. т хвостів поточної переробки. При цьому сім фабрик переробляють руду із вмістом золота в $3\ldots 12\text{ г/т}$ і 12 фабрик збагачують сировину, перероблену в минулі роки. Шість фабрик переробляють старі відвали із вмістом золота $0,4\ldots 0,6\text{ г/т}$ і

також шість витягують 20...35 % золота з хвостів поточної переробки із вмістом золота 0,25...0,50 г/т.

Установки для купчастого вилуговування введені в дію в Замбії, Зімбабве. Купчасте вилуговування є найбільш економічним при переробці великих покладів дуже бідної руди і невеликих родовищ щодо багатой руди. Капітальні витрати при купчастому вилуговуванні складають 20...25 %, а експлуатаційні – 40 % від відповідних витрат при стандартному способі переробки золотовмісних руд.

У Росії реальні результати по можливості використання процесу купчастого вилуговування були отримані в 1993-94 рр., основний внесок до практичної реалізації внесли акціонерні суспільства і старательські артілі. Зокрема, з 1994 р. вказану технологію використовує на родовищах "Майское" і "Кузнецовское" золотодобувна компанія "Золотая звезда". На базі хвостів збагачувальних фабрик об'єднання "Южуралзолото" протягом 5 років ТОО "Колорадо" методом купчастого вилуговування витягувало золото, що знаходилося в них. Працюють підприємства на родовищах Муртикти (Башкирія), Кировское (Південний Урал), відпрацьовується "Комсомольська залежь" на копальні "Юбилейный" (артіль старателів "Амур") в Хабаровському краю. У складних кліматичних умовах підприємство "Чукотка" випробувало комбіновану технологію, що поєднує гравітаційне збагачення і купчасте вилуговування, на родовищі "Сопка Рудная". Старательська артіль "Селигдар" (Алдан, Республіка Саха) переробляє руди родовища Лопуховское. Введені в експлуатацію підприємства купчастого вилуговування на родовищах Покровское, Воронцовское, Дельмачик (Читинська область).

Роботи по укладанню штабелю купчастого вилуговування на родовища Дельмачик були початі в 2000 р., маса штабелю склала 105 тис.т. Вміст золота в руді 2,5 г/т, маса золота в штабелі 260 кг. Мінеральний склад руди, %: 1,9 – пірит; 0,2 – сфалерит; 0,2 – зростків; 76,9 – кварц; 8,8 – кварц з охрою; 12 – шлам. У зростках сульфідів з кварцем і тонкодисперсне золото. Хімічний склад (%): 0,01 – Си; 0,012 – Zn; 0,08 – Pb; 0,94 – S_{общ}; сліди – As; 2,75 – Fe₂O₃; 1,2 – СаО; (г/т): 2,5 – Au; 2,2 – Ag. Фракційний склад руди – 88,9 % класу –20 мм. Розподіл золота – 93,2 % у класі –20 мм, зокрема 8,5 % в класі –0,05 мм.

Система зрошування рудного штабелю включала ємність розчинів для вилуговування ємністю 3000 м^3 і насосну станцію. У системі зрошування входили два колектори, змонтовані по довгих сторонах рудного штабелю. Колектори виконані з труб, в які врізані чавунні вентиля. До вентиля кріпиться рукав з тонкостінної поліетиленової труби. Рукав, що протягнуто до протилежного колектору, заглушено. По всій довжині рукаву через 250 мм зроблено отвори діаметром 3 мм . Переміщенням глухих кінців рукавів в ту або іншу сторону можна добитися рівномірного зрошування штабелю розчином ціаніду. Вентилі дають можливість регулювання інтенсивності зрошування різних ділянок штабелю. На першому етапі концентрація ціаніду натрію в розчині підтримувалася на рівні $0,6 \dots 1 \text{ г/дм}^3$, на етапі вилуговування – $0,2 \dots 0,4 \text{ г/дм}^3$.

Час завершення вилуговування склав 75 діб ; в результаті концентрація золота в розчинах, що виходять, знизилася до $0,2 \text{ мг/дм}^3$. Розчини переробляли сорбційним способом з використанням активного вугілля AF95 в колонному варіанті. Загальна кількість вугілля, що одноразово знаходиться в апаратах, складало $14,3 \text{ т}$, ємність вугілля по золоту 690 г/т , швидкість проходження розчинів через колону $30 \text{ м}^3/\text{год}$. Після десорбції проводили електроліз з отриманням катодних осадів (сума золота і срібла до 85%), які плавили на злитки. Всього за цей цикл роботи витягували близько 160 кг золота, ступінь витягування склала 60% .

4.6. Купчасте вилуговування срібла

Більшість срібловмісних руд малопридатна для процесу купчастого вилуговування з-за різноманіття мінералів срібла і його асоціації з кількома елементами (наприклад, у вигляді феритів), що утрудняє ціанування. Тому найбільшого поширення набуло купчасте вилуговування старих срібловмісних рудних відвалів. Найбільше вигідним вважається вилуговування матеріалу відвалів з розміром шматків не більше 300 мм , що піддалися природному вивітрюванню протягом $75 \dots 100 \text{ років}$. На території США в таких відвалах містяться значні кількості срібла. В даний час вміст срібла у матеріалі, що вилуговується, складає $50 \dots 70 \text{ г/т}$, шматки матеріалу – до 150

мм, витягування срібла – близько 40 %. Основні показники установок купчастого ціанування, що експлуатуються в США, приведені в табл.4.5.

Біля Томбстоуна, штат Арізона (США) організовано купчасте вилуговування на базі старої підземної срібної копальні з такою ж назвою, що належить компанії "Стейт оф Мен Майнінг". Завантаженням для куп є старі рудні відвали. Підземні розробки планується відновити після того, як відвали будуть перероблені. Поряд з цією копальнею знаходиться підприємство "Контейншион Майн" фірми "Томбстоун Експлорейшн", що займається переробкою низькоякісної руди, яка знаходиться у верхніх горизонтах родовища. Велика частина руди може переміщатися скреперами після її витягання бульдозерами. Руду дроблять і змочують ціаністим розчином перед проведенням агломерації з отриманням гранул малої міцності. Гранули отримують на оригінальному похилому конвеєрі, який розроблено компанією. Гранульований матеріал потім поміщають на майданчик, де проводять вилуговування.

На фабриці "Драй Хіллз Майн", компанії Кен Емерікен Майнінг також витягують срібло за допомогою купчастого вилуговування. Велика частина матеріалу, що піддається вилуговуванню, поступає із старих рудних відвалів. Руду подрібнюють до $-0,5$ мм, після чого закладають в купу. Через 2 тижні вилуговування в розчин переходить всього лише 50 % срібла унаслідок шкідливого впливу марганцю, що міститься в руді.

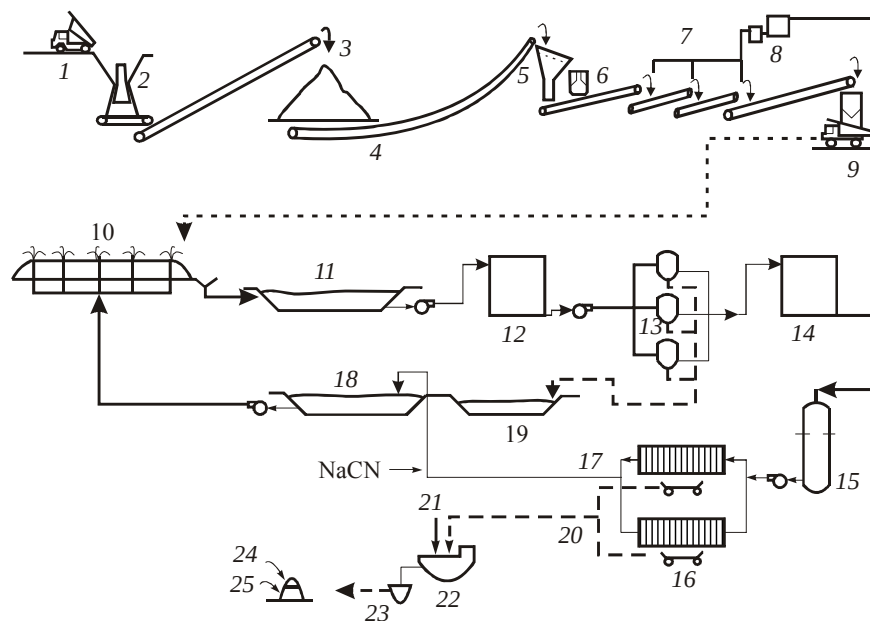
Компанія "Вікол Майн Девелопмент" застосовує купчасте вилуговування на старій срібній копальні в індіанській резервації на півдні від Каса Гранде. Майданчик для вилуговування може вміщати 25 тис.т руди, що поступає з ділянки родовища, яка має вихід на поверхню. По оцінках, купчастим вилуговуванням може бути перероблене від 3 до 5 млн.т руди.

Здобич руди на копальні "Кенделеріа" проводиться відкритим способом (рис.4.6). Після буропідричних робіт руду ковшовими навантажувачами завантажують в 85-тонні самоскиди.

Таблиця 4.5 – Техніко-економічні показники установок купчастого вилуговування срібла в США

Назва заводу	Продуктивність, т/доб руди	Кількість	Основний мінерал	Зміст срібла, г/т	Розм. частинок руди, мм	Характеристика купи				pH	Час обробки, год.	Витягування срібла, %
						Довжина, м	Ширина, м	Висота, м	Маса, т			
"Драй Хиллз"	150	–	Срібло	–	–5	180	60	-	200	–	14	50
"Контеншійон"	2000	40	Срібло	60	–13*	–	–	2	6000	–	7	90
"Стейт оф Мейн"	300	12	Кераргіріт 50	150	–	–	–	1,5		10...11	–	35 Ag, 50Au
"Віколь"	–	5	Кераргіріт 70	70	–100*	100	30	1	15000	13	90	3 кг/день
"Кенделерів"	–	–	Аргентит	–	–	–	–	–	–	–	–	–
"Предзект"	8000	160	Аргентоярозіт	–	–25*	366	91	6,1	–	–	–	–
"Невада"	1500	5	Аргентит 50	50	–16*	210	60	5	75000	10,5 "I	Змінне	68
"Трефусе Хілл"	150	34	Кераргіріт	–	–24...+6	75	68	2,5...5	25000	10	180	65

*Після попередньої агломерації



1 – 85-тонний самоскид; 2 – гираційна дробарка первинного дроблення; 3 – штабель; 4 – стрічковий живильник; 5 – дводечний грохіт; 6 – дробарка вторинного дроблення; 7 – агломерація; 8 – ємкість для приготування ціаністого розчину; 9 – 85-тонний навантажувач; 10 – купа; 11 – басейн; 12 – збірка розчину вилуговування; 13 – фільтри; 14 – збірник фільтрату; 15 – башта-деаератор; 16 – фільтр-преси; 17 – матковий розчин операції осадження; 18, 19 – відстійні ставки; 20 – цинкові осадки, 21 – флюси, 22 – відбивна піч, 23 – ливарна форма, 24 – сплав Доре, 25 – шлак.

Рисунок 4.6 – Схема ланцюга апаратів на копальні "Кенделерія" (США)

Руда поступає на дроблення, низькоякісний матеріал укладається в штабелі для можливого використання в майбутньому, а відходи перевозять у відвал. Дроблення проводять в 2 стадії. На першій стадії за допомогою гираційної дробарки розміром 1,1×1,7 м зменшують розмір шматків руди до 178 мм. Продукт першої стадії дроблення по конвеєру поступає на відкритий штабель, звідки за допомогою двох живильників з поворотньо-поступальним рухом подається на дводечний грохіт. Підрешітний продукт не дробиться, а надрешітний – поступає в стандартну конусну дробарку (2,1 м), що зменшує розмір матеріалу до –25 мм. Роздроблена руда поступає на агломерацію, яка проводиться на трьох послідовно встановлених похилих конвеєрах за допомогою розбризкування розчину ціаніду натрію (6 розбризкувачів в кожній грабці). Агломерований матеріал поступає в 390 т бункер, звідки вивозиться на майданчик для купчастого вилуговування. Майданчик для купчастого вилуговування розмірами 91×366 м вибрано так, щоб створити однаковий ухил при дренажі розчинів. Підставою купи є земляна подушка за-

втовшки 0,3 м, на яку укладають та утрамбовують шар глини завтовшки 0,5 м. Бічні траншеї уздовж кожної купи збирають розчин, при цьому бічні і центральна траншеї покриті двошаровим поліетиленом завтовшки 30 мм.

Після агломерації навантажувачі перевозять матеріал на схил заввишки 6,1 м. Після вивантаження матеріалу на верхівку схилу, бульдозери зіштовхують його на майданчик. Коли кожна купа розміром 91×366 м складена, її ущільнюють і вирівнюють навантажувачами. Розчин дренається і збирається в ставки за допомогою труб, які укладено на схилі. Для розбризкування розчину використовують установку типу дощувальної розміром 9×9 м, при цьому відмічено, що розмір установки залежить від типу розбризкувача. На даному підприємстві встановлені розбризкувачі, що коливаються, фірми "Бегдед Коппер Майнз" і виготовлені з каучукових трубок завдовжки 0,3 м і внутрішнім діаметром 6мм. При висоті над рівнем моря 1800 м ділянка купчастого вилуговування експлуатується до настання холодів 3...4 місяці в році.

Насичений розчин після дренавання і збору в ставках закачується в напірну ємність (150 м³). Після цього розчин проходить через три фільтри і потрапляє в чан ємністю 114 м³, звідки перетікає в деаераційну башту, що знаходиться під розрідженням. На виході з башти в розчин додають цинковий пил, після чого суміш під тиском прокачують через осаджувальні фільтри (фільтр-преси), при цьому цинк витісняє срібло і золото з розчину. Кек, що містить благородні метали, періодично знімають і збирають в коробки. Кожен фільтр-прес має 60 рам загальною площею 135 м², які покрито синтетичною тканиною. Осад, що містить близько 50 % вологи, змішують з флюсами і завантажують у відбивну піч ємністю 4,5 т для плавки на сплав Доре. Розплав потім розливають в тиглі діаметром 508 мм і глибиною 609 мм. Після охолодження шлак відокремлюють від сплаву Доре, дроблять і піддають грохоченню на виброгрохоті. Корольки срібла витягують, після чого продукт грохочення направляють на концентраційний стіл розміром 1,2×2,4 м. Концентрат зі столу і корольки змішують та повертають на плавку. Сплав Доре, розливають в злитки та відправляють на афінаж.

4.7. Ціанування агітацією

Агітаційний процес є продуктивнішим процесом в порівнянні з перколяційним, оскільки інтенсивне перемішування прискорює розчинення золота, що протікає в дифузійному режимі. Як правило, при агітації застосовують тонше подрібнення, що так само позитивно позначається на швидкості розчинення. Разом з тим, агітаційний процес дорожче перколяційного з-за витрат на тонке подрібнення, фільтрацію і згущування. На рис. 4.7 дана схема ціанування в агітаційному варіанті. Оптимальним співвідношенням між кількістю рідкого (Ж) і твердого (Т) в пульпі в агітаційних апаратах є $Ж:Т=(1...2):1$. Оскільки з млинів виходить розріджена пульпа, її необхідно згущувати.

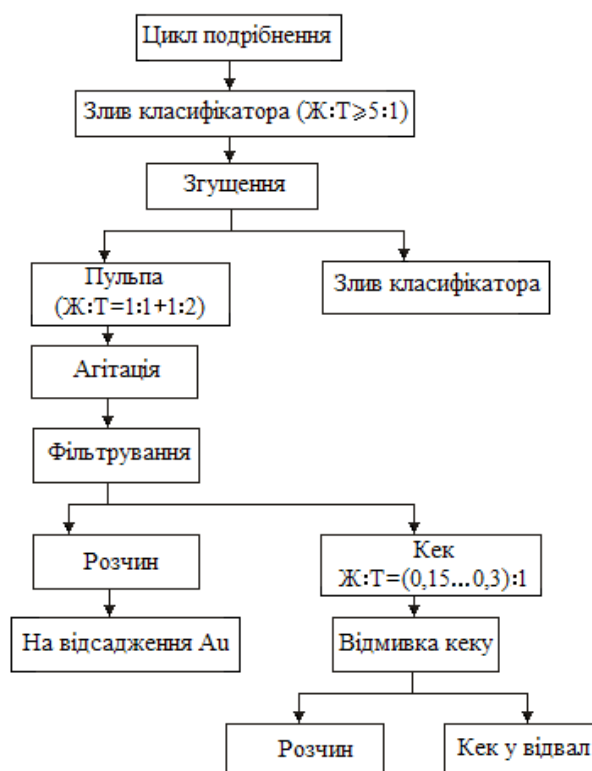


Рисунок 4.7 – Принципова схема агітаційного процесу

В результаті тонкого подрібнення пульпа, що поступає в агітатори, має підвищену в'язкість, тому зменшується розчинність кисню і швидкість його дифузії. Крім того, тонкоподрібнені сульфіди (колчедани) легко окислюються, витрачаючи кисень. Це викликало необхідність аерації пульпи в безперервному варіанті. Показники

деяких заводів, що застосовують агітаційний варіант ціанування з подальшим осадженням золота цинком, приведені в табл. 4.6. Сливи гідроциклонов, використовуваних в ПАР в циклі подрібнення як класифікуючі апарати, містять 10...20 % твердого і тому їх згущують до 60...65 % твердого. При подрібненні в млини додають негашене вапно, яке при згущуванні діє як флокулянт.

Пульпа, що згущується, поступає в агітатори з конусним або плоским днищем, що мають зазвичай діаметр 12 м і висоту 16 м. Перемішування пульпи здійснюють механічним або пневматичним способами, в останньому випадку використовують агітатори з вільним аероліфтом. Витрата ціаніду натрію на золотовитягувальних фабриках ПАР складає 0,25 кг на тонну руди, вапна – близько 1 кг/т, витягування золота при ціануванні – 95...98 %. Дві фабрики ПАР "Лібанон" і "Ест Ренд Препрайетері Майнз", суміщають процеси подрібнення руди в млинах і ціанування.

Руди, що вміщують уран, вилуговують в пачуках з пневматичним перемішуванням. Повітря подається через ежектори в дні (аероліфти відсутні). Витрата повітря для перемішування пульпи складає, м³/хв: 0,014...0,024 на 1 т твердого (густина пульпи 60...65 % твердого), 0,15...0,18 на 1 м² площі поверхні, 0,014...0,02 на 1 м³ пульпи. Потреба в електроенергії для компресорів - від 0,05 до 0,1 кВт/м³ пульпи. Тиск повітря залежить від висоти пачуків і густоти пульпи. Наприклад, повітря для перемішування пульпи в пачуках висотою 13,7 м подається під тиском 275 кПа. Пачуки виготовляють з низьковуглецевої сталі з гумовою футеровкою.

У Канаді при збагаченні золотовмісних руд з низьким вмістом сульфідів і миш'яковистих з'єднань застосовують схеми прямого ціанування. Витягування золота на фабриках, що працюють за схемою прямого ціанування, складає 94...96 % при переробці як багатих, так і бідних руд. У Канаді залучають також до переробки труднозбагачувані вуглисті руди.

Таблиця 4.6 – Показники роботи деяких зарубіжних підприємств, що використовують чанове агітаційне ціанування і осадження золота цинковим пилом

Назва підприємства	Характеристика руди		Опис технології	Добова здобича, т	Об'єм здобичи, т
	Тип	Вміст, г/т			
"Эгникоігл", "Джетел" (Канада)	Сульфідна руда, пірит, піротин	6,5 золота	Подрібнення, флотація, ціанування, осадження	1090 (91 % золота)	6,531 золота
"Де Ламар", "Оухі" (штат Індіана, США)	Золото і срібло в ріоліті	0,7 золота; 161,1 срібла	Подрібнення, ціанування, 72 год., протиточна декантація в згущувачах, осадження	2000 (92 % золота, 85 % срібла)	1,244 золота 273,68 срібла
"Еландсренд", "Енглоу-емерікен Корп". (Трансвааль, ЮАР)		5,8 золота	Подрібнення, гравітація, флотація, плавка, ціанування хвостів флотації в пачуках, осадження	4540 (95,2 % золота)	24,880 золота
"Гусбері", "Весткоаст Ойл энд Гес" (штат Невада, США)	Кварцові жили	6,5 золота 257,0 срібла	Подрібнення, флотація, ціанування, фільтрація осадження	320 (83,0 % золота, 85,0 % срібла)	1,710 золота 69,353 срібла

Продовження табл. 4.6

"Манхеттен, Х'юстон Інтернейшнл Майнінг" (штат Невада, США)	Сланці	2,8 золота	Подрібнення, гравітація, флотація гравітаційних хвостів, ціанування обох концентратів, осадження	580 (85,0 % золота)	1,400 золота
"Пуебло -Вайджо", "Росаріо-домінікана" (Домінікансь-ка Республіка)	Латеріти, що містять, золото і срібло	4,5 золота; 20,6 срібла	Подрібнення, ціанування в агітаторах, протиточна декантація в згущувачах, осадження	7260 (91,0 % золота, 77,0 % срібла)	29,545 золота, 115,070 срібла
"Сеговія" (Колумбія)	Кварцові жили в грано-діориті	6,5 золота. 17,8 срібла	Подрібнення, флотація, ціанування, осадження	600 (85,0 % золота, 75,0 % срібла)	3,421 золота, 8,086 срібла
"Телфер", "Ньюмонт" (Австралія)	Кварц, лимоніт	7,9 золота	Подрібнення, гравітація, ціанування хвостів, осадження	1450 (98,0 % золота)	11,196 золота

Збагачення даного типу руд здійснюється з попереднім окисленням вуглистих включень із застосуванням гасу і машинного мастила (фабрики "Керр Едіссон", "Егніко Голок"). Процес ціанування здійснюється в лужному середовищі (створюється вапном) із застосуванням ціаніду натрію при витраті 130...400 г/т. Для ціанування використовують механічні агітатори або пневматичні типу "пачук" діаметром 6...10 м і висотою 5...10 м. Для відділення золотомісного розчину іноді використовують процес багатостадійної протиточної декантації, що здійснюється в згущувачах діаметром від 10 до 38 м. Собівартість збагачення 1т руди на канадських золотодобувальних фабриках, що працюють за схемою прямого ціанування, змінюється від 1,99 до 3,1 дол; по комбінованих схемах від 5,4 до 7,8 дол. Продуктивність праці що одного працює складає 5,4...20,4 тис.т руди на рік.

Проектування, будівництво і експлуатація канадської золотодобувальної фабрики "Лупін", яка розташована у віддаленій арктичній зоні, має специфічні особливості. Зокрема, розмір використовуваного устаткування обмежено можливостями його транспортної доставки; окрім авіаційного постачання, основні перевезення здійснюються по дорозі, що прокладена по льоду. Руда поточної здобичі складається в 540-тонному бункері крупношматкової руди. Первинна стадія дроблення руди здійснюється в підземних умовах в щічній дробарці розміром 120×90 см, насипна маса руди складає 2240 кг/м³, руда дуже суха, зазвичай містить менше 1 % вологи. Подальше дроблення руди відбувається на поверхні землі, безпосередньо у відділенні дроблення фабрики. Руда дробиться в дві стадії в конусних дробарках, продуктивність дробильного відділення 90т на годину, у готовому продукті 80 % класу 9,375 мм, він виділяється на вібраційному грохоті з розміром осередків 18,75×25 мм. Подроблена руда зберігається в двох бункерах ємністю кожен по 900 т, при цьому продуктивність фабрики складає 1080 т руди на добу.

Цикл подрібнення включає два кульові млини розміром 2,4 на 7,2 м (кожен з яких працює в замкнутому циклі з чотирма гідроциклонами) і стержньовий млин розміром 2,86×3,8 м. Розвантаження

стержньового млина об'єднується з розвантаженням кульових млинів, у готовому продукті 90 % класу $-0,074$ мм.

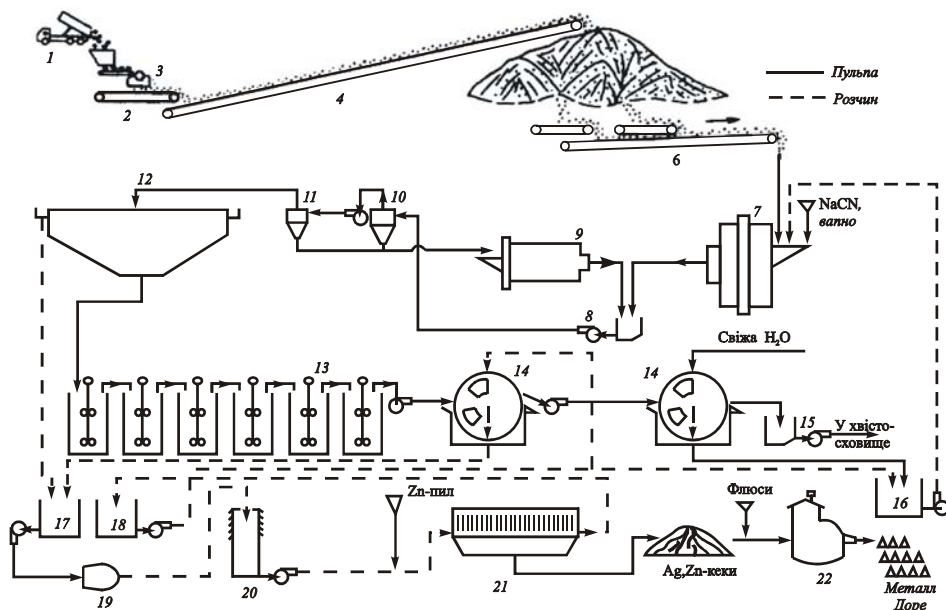
Попередня аерація пульпи здійснюється в трьох агітаторах Дорра діаметром 7,2 м і висотою 7,8 м. На аерацію поступає злив гідроциклонів із вмістом твердого 32%. Потім аерована пульпа згущується в одному згущувачі діаметром 15 м до 60 % твердого і розбавляється оборотним золотовмісним розчином до 45 %.

Вилуговування здійснюється протягом 48 годин в 5 агітаторах, встановлених послідовно, діаметр 8,4 м, висота 9 м. Витрата реагентів при вилуговуванні, кг/т: ціаністого натрію – 0,4, вапна – 0,08, азотнокислого свинцю – 0,265.

Золото-срібні руди на зарубіжних фабриках переробляються по схемі повного мулового процесу. Так, на фабриці "Тайолтіта" (Мексика) по схемі двостадійного ціанування переробляється руда, срібло в якій знаходиться у формі аргентиту, що асоціюється з тонковмісним золотом. На першій стадії вилуговування ціанід подається безпосередньо в млин. Злив млина класифікується в гідроциклонах (діаметр 500 мм), піски яких дороблюються в кульових млинах, які встановлено в замкнутому циклі з рейковим класифікатором. Об'єднаний злив гідроциклонів і рейкового класифікатора прямує в згущувач, злив якого поступає на осадження благородних металів, а пульпа, що згущується, подається на другу і третю стадії ціанування. Витягування по фабриці складає %: золото – 96, срібло – 95. Вміст золота у відвальних хвостах 0,3 г/т, срібла 2,5 г/т. Витрати електроенергії – 46,25 кВт·год/т руди.

На срібловитягувальній фабриці "Деламар" США в руді срібло в основному представлене у формі науманіту, зустрічається аргентит, піраргірит, аргентоярозит і вільне срібло. Крім того, в руді міститься вільне золото. Фабрика працює за схемою двостадійного ціанування руди, яку подрібнено до 90 % класу -74 мкм, з проміжним згущуванням пульпи. Вилуговування благородних металів здійснюється при концентрації ціаністого натрію 0,9 кг/т, рН 10,5 протягом 72 годин. На фабриці здійснено оборотне водопостачання, при якому кількість оборотної води складає $4,7 \text{ м}^3/\text{хвил.}$ і свіжої – $0,38 \text{ м}^3/\text{хвил.}$

Технологічна схема комбінату “Ескаланта”(США) показана на рис. 4.8.



1 – грохот і лотковий живильник з поворотно-поступальним рухом; 2 – стрічковий живильник; 3 – щічна дробарка; 4 – стрічковий транспортер; 5 – стрічкові живильники; 6 – стрічковий транспортер; 7 – млин полусамоподріблення; 8 – насос; 9 – кульовий млин; 10 – первинний циклон; 11 – два вторинні циклони; 12 – згущувач; 13 – шість чанів для вилуговування; 14 – чотири барабанні фільтри (два для первинної фільтрації, два – для вторинної); 15 – три насоси для перекачування пульпи; 16 – резервуар для збору промивального розчину; 17 – резервуар для збору розчину після вилуговування; 18 – резервуар для збору відпрацьованого розчину; 19 – два фільтри-освітлювачі; 20 – колона для деаерації; 21 – три рамних фільтр-преси; 22 – відбивна піч.

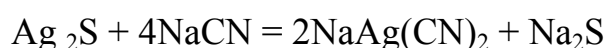
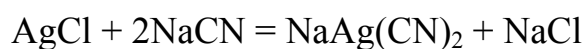
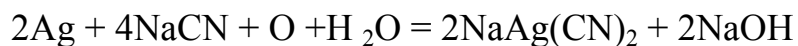
Рисунок 4.8 – т Схема ланцюга апаратів комбінату "Ескаланта" (США)

Руду, що здобуто підземним способом, після дроблення направляють в млин полусамоподріблення, куди подають оборотний розчин і вапно (для регулювання рН). Для другої стадії подрібнення використовують кульовий млин, руду подрібнюють до 80 % класу –45 мкм. В процесі подрібнення в розчин переходить приблизно 60 % срібла. Пульпу направляють в згущувач. Продукт, що згущується, піддають ціануванню в 6 чанах з перемішуванням. Загальний термін вилуговування 120 годин. Концентрація ціаніду в розчині 5 г/дм³. Витягання в розчин складає більше 90 % срібла. Пульпу після вилуговування фільтрують в двох вакуумних барабанних фільтрах. Кек, що містить 76 % твердого, розпульповують оборотним розчином до вмісту 55 % твердого і піддають повторній фільтрації і промивці в двох інших фільтрах тієї ж системи. Фільтрат першої стадії

фільтрації об'єднують з верхнім зливом згущувача і направляють в резервуар для збору розчину після вилуговування. Фільтрат другої стадії фільтрації поступає в резервуар для збору оборотного розчину. Кек другої стадії фільтрації направляють в хвостосховище. Розчин після вилуговування освітлюють в двох фільтрах, піддають деаерації і обробляють цинковим пилом для осадження срібла. Осад фільтрують в трьохрамних фільтр-пресах, фільтрат направляють в резервуар для збору оборотного розчину. Кек, що містить 65...75 % срібла, направляють в плавильний цех, де його заздалегідь вилуговують сірчаною кислотою для видалення цинку і міді. Ця операція здійснюється в ізольованому приміщенні особливої конструкції, і передбачені заходи по усуненню вибухонебезпеки. Залишок вилуговування фільтрують, продувають повітрям, змішують з невеликою кількістю бури, кальцинованої соди і кремнезему і плавлять у відбивній печі, що обігрівається пропаном. Відсутність окислювальних агентів у флюсах знижує втрати срібла в шлаку, що повертається на ціанування. Сплав Доре, що містить 96 % срібла, відправляють на інші заводи для рафінування.

Запаси родовища достатні для забезпечення виробництва протягом 10 років при продуктивності близько 78 т/рік срібла. Фірма "Кенедіен Смелтінг энд Ріфайнінг" (Канада) розробила гідрометалургійний спосіб комплексної переробки срібних концентратів з високим вмістом миш'яку. Випробування здійснені на напівпромисловій установці продуктивністю 1 т/добу. Сировиною є старі хвости гравітаційного збагачення після їх вилуговування, що містять %: 8 – Co, 2 – Ni, 40 – As, 1240 г/т Ag. Процес включає окислення і лужне вилуговування під тиском. Срібло витягують ціануванням. Процес забезпечує (порівняно з іншими методами) вище витягування срібла і дотримання вимог з довкілля охорони. Товарними продуктами є високочистий оксид тривалентного кобальту, змішаний гідроксид нікелю і кобальту, сульфат натрію (для паперової промисловості), хімікалії, срібло. Будівництво промислової установки оцінене в 2,6 млн. дол., постачання сировини повинні здійснювати декілька фірм Канади. Режим ціаністого процесу при витягуванні золота і срібла різний. Промисловий вміст срібла в рудах обчислюється іноді сотнями грамів на тонну, тому концентрація ціа-

ніду в розчинах повинна бути 0,2...0,6 % по NaCN. Для успішного витягування срібла потрібне тонке подрібнення руди, унаслідок чого ціанування срібних руд ведуть по повному муловому процесу. Присутність в срібних рудах сульфідних з'єднань срібла вимагає інтенсивної аерації пульпи і додавання в неї свинцевих солей для видалення з розчинів сульфідів лужних металів. Реакції розчинення срібла при ціануванні мають наступний вигляд:



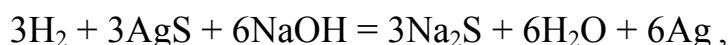
Остання реакція зворотня, і для протікання її зліва направо необхідно видаляти Na_2S введенням свинцевих солей і працювати при підвищеній концентрації ціаністого розчину. Сульфідні срібні руди легше піддаються ціануванню після хлоруючого випалення, але це дорога операція, пов'язана з втратами срібла у вигляді летючого хлориду. Труднощі представляє обробка марганцево-срібних руд, а також миш'яковистих і сурьм'янистих з'єднань срібла. На підприємстві Фреснілло (Мексика) при витягуванні срібла ціануванням з упорних марганцевистих руд застосовується процес Мак-Клюски. Для розчинення марганцевих мінералів руду після мокрого її подрібнення обробляють сірчанним газом. Марганець, що перейшов в розчин, висаджують потім у вигляді гідрату закису додаванням вапняного молока. Після цього пульпу піддають посиленій аерації для видалення сірчаного газу і окислення з'єднань марганцю і інших компонентів, які можуть викликати утруднення при ціануванні. Підготовлену таким чином пульпу направляють в загальний цикл ціанування спільно з срібною рудою, що не вимагає попередньої обробки процесом Мак-Клюски.

Інший можливий метод витягування срібла з марганцевистих руд це процес Карона. Цей процес засновано на відновленні упорних окислених мінералів марганцю (вищі оксиди) при нагріванні у відновній атмосфері. Руди, що містять срібло у вигляді миш'яковистих і сурьм'янистих з'єднань, також вимагають спеціальної обробки перед їх ціануванням. В деяких випадках такі руди збагачують з метою виділення концентрату і подальшій його обробки, в інших - високого витягування срібла ціануванням з миш'яковистих і

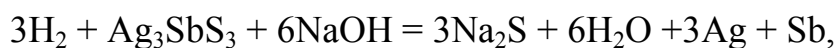
сурьм'янистих мінералів досягають попередньою обробкою руди алюмінієм в лужному розчині (процес Дені). Тонкоподрібнену руду агітують з металевим алюмінієм в розчині їдкого натру, потім фільтрують і ціанують. В процесі попередньої обробки срібло і деяка частина миш'яку і сурми відновлюються воднем до металевого стану:



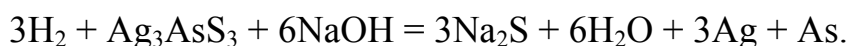
Відновлення срібла з аргентиту протікає таким чином:



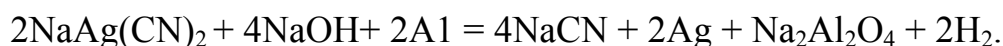
з піраргіриту:



з пруститу:



У разі застосування хлоруючого випалу при обробці срібних руд подальшою стадією процесу може бути ціанування, оскільки хлориди срібла легко розчинюються в ціанідах, іноді – згідно процесу Патера з витягуванням хлористого срібла розчином гіпосульфіту натрію. Срібло з розчинів витягають за допомогою Na_2S . В процесі Кисса матеріал хлорують, вилюговують розчином гіпосульфіту і полісульфіту кальцію. На заводі Ахотла (Мексика) ціанування золотосрібної руди після її хлоруючого випалу забезпечує витягування золота 93 % і срібла – 85 %. Срібло з ціаністих розчинів, як і при обробці золотих руд, витягують: цинковим пилом з попереднім збезкислюванням розчинів алюмінієвим пилом і сірчаним натром. Осадження срібла алюмінієвим пилом має ту перевагу, що з срібноціаністого комплексу регенерується ціанід, що дає економію ціанідів при обробці багатих руд з високим вмістом срібла. Осадження срібла алюмінієм йде по реакції:



Процес осадження алюмінієвим пилом протікає повільніше, ніж осадження цинковим пилом, і вимагає застосування спеціаль-

них агітаторів для збільшення часу контакту розчинів з осаджувачем.

4.8 Згущування і фільтрація ціаністих пульп

На деяких золото- і срібловитягувальних фабриках розчини після ціанування руд обробляють шляхом згущування і відмивання протиточною декантациєю, фільтрацією. На багатьох фабриках протиточна декантація проводиться в п'ять-вісім ступенів в дерев'яних згущувачах "Еймко" діаметром 30,5 і 46 м і висотою 3,6 м, обладнаних грабарками. Нижній продукт згущувачів вивантажується гумованими насосами. Грабарки виготовлено з нержавіючої сталі. Щільність нижнього зливу згущувачів реєструється гамма-щільномірами, які також автоматично контролюють роботу відцентрових насосів в цілях підтримки щільності пульпи на заданому рівні. Для фабрики, що розширюється, "Президент Бренд" (ПАР) проведено монтаж шести крупних згущувачів "Еймко" діаметром по 60 м. Ці згущувачі забезпечені приводними пристроями нового типу з прецизійними підшипниками, що зменшує експлуатаційні витрати. Згущування на нових золотовитягувальних фабриках проводять, як правило, в згущувачах "Інвайроклі" діаметром 10,2 м. У конструктивному відношенні цей апарат відрізняється тим (рис. 4.9), що в ньому початкова пульпа подається від низу до верху в продукт, що вже згущується, - це прискорює процес коагуляції дрібних частинок і зменшує необхідну для згущування площу в п'ять і більше разів.

На золотовитягувальних фабриках ПАР підвищення витрати флокулянта від 2 до 6 г/т і впровадження згущувачів конструкції фірми "Інвайроклі" дозволило збільшити питому швидкість згущування від 0,94 до 1,6...5,5 т/(м²·добу). Це забезпечило можливість використання згущувачів діаметром 23 м замість 46 і 61 м. Подальшим удосконаленням конструкції високопродуктивних згущувачів може бути збільшення кута нахилу конусного днища з метою виключення необхідності застосування механічного перегрібаючого пристрою.

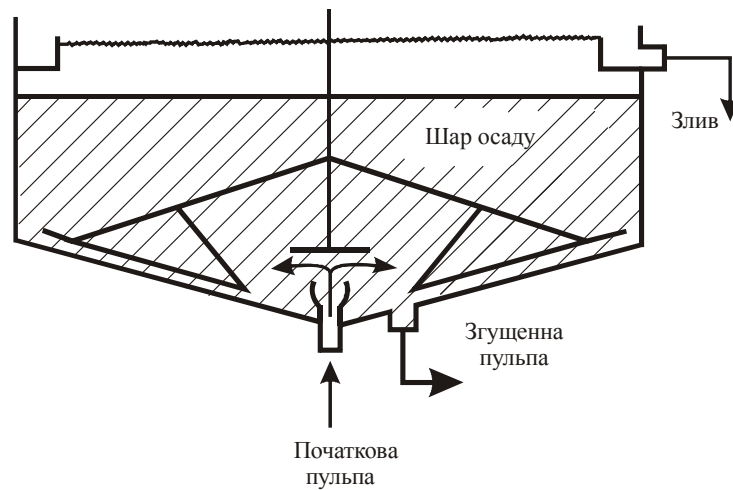
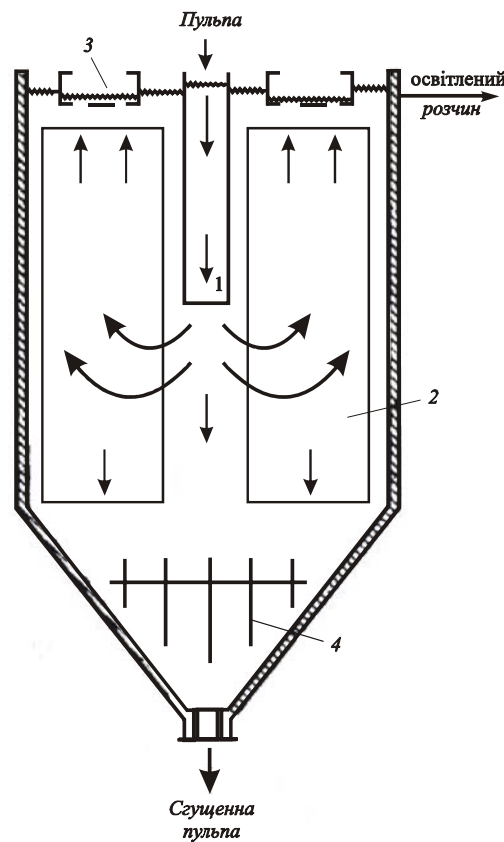


Рисунок 4.9 – Згущувач типу "Інвайроклі"

З цих позицій представляє інтерес пластинчастий згущувач "Ламелла", який розроблено в Швеції. Принцип дії згущувача полягає в наступному (рис. 4.10): початкова пульпа поступає в приймальну трубу 1 і розділяється між паралельно встановленими пластинами 2; в результаті освітлений розчин піднімається і поступає в розвантажувальні камери 3, а продукт, що згущується, йде вниз. Для забезпечення швидкого осідання твердих частинок використовують сполучений з пластинами вібратор 4 з регульованою частотою коливань. Площа згущування в апараті цього типу визначається сумарною площею поверхні пластин, а ступінь освітлювання - положенням приймальної труби. Звичайний діаметр згущувачів на золотовитягувальних фабриках ПАР 23...61 м, проте іноді застосовують згущувачі більшого діаметру. Так, на копальні фірми "Егоу" використовують згущувачі діаметром 137 м, де встановлене 4 таких апарати для згущування хвостів флотації. Для відділення ціаністого розчину від руди, яку вже вилужено, на фабриках використовуються барабанні фільтри великого діаметру. Так на фабриці "Еланс-ренд" (ЮАР) працюють фільтри завдовжки 8 м і діаметром 5,48 м. Якісна промивка кеку на фільтрах великого діаметру забезпечується установкою "спрей-блоків", звідки подається вода для промивки. Це дозволяє понизити втрати розчиненого металу на 0,5...0,35 % при одностадійній промивці і витраті води – на 0,8 т на 1 т кеку. Іншим нововведенням є застосування парострумних ежекторів як

вакуумних насосів для фільтрів, що дозволяє уникнути проблеми накопичення вологи у вакуумних насосах.



1 – завантажувальна труба; 2 – пластини; 3 – розвантажувальні камери; 4 – вібратор.

Рисунок 4.10 – Схема дії згущувача "Ламелла":

Останніми роками в золотодобувній промисловості набули поширення стрічкові фільтри, які дозволяють здійснювати багатократну протиточну промивку без попередньої репульпації кеку. Стрічкові фільтри компактніші і менше капіталомісткі, чим інші конструкції фільтрів, їх продуктивність приблизно в 2 рази вища, ніж барабанних вакуум-фільтрів. Дані фільтри можуть бути використані для сухого або мокрого вивантаження хвостів. Швидкість переміщення стрічки на зарубіжних золотовитягувальних фабриках знаходиться в межах 0,1...4,5 м/мін. Корисна площа фільтрації займає 25...35 % всій площі стрічки. Шлам, що подається з одного кінця фільтру, транспортується до першої перемички, причому з цієї ж зони відбирається матковий розчин. Отриманий кек проходить під перемичкою з бортом з тонкої гуми в наступну зону фільтру, куди подається вода для першої промивки. Ця вода, як і матко-

вий розчин, поступає в колектор, що знаходиться під стрічками. У ній є внутрішні знімні розділові перемички, відповідні тим, що сполучені з вакуумом. Промивка фільтруючої тканини проводиться за допомогою трубчастих форсунок з соплами для подачі води в напрямі, протилежному напрямку фільтрації під час зворотнього руху полотна до робочої частини фільтру. Стрічкові фільтри розрізняються в основному конструкцією стрічки, способами кріплення тканини і знімання осаду. Конвеєрна стрічка виготовляється двох типів: плоска з бортами для запобігання стіканню шламу і стрічка у формі жолоба.

Показано, що при переробці глинистих пульп після ціанування швидкість фільтрації можна збільшити за рахунок лужної обробки пульпи. Після додавання в пульпу (т:ж=3:1) $30 \text{ г/дм}^3 \text{ Na}_2\text{CO}_3$ і коагуляції (поліакриламід) в кількості 100 г на тонну твердого і подальшої витримки пульпи протягом 12 год при 360 К питома швидкість фільтрації склала величину $0,03 \text{ т/(м}^2\cdot\text{год)}$. Півгодинна обробка тими ж реагентами при 453 К збільшила питому швидкість фільтрації до $0,9 \text{ т/м}^2\cdot\text{год}$. В результаті досліджень запропоновано дві схеми переробки глинистих золотовмісних пульп: перша – для руд, що містять до 50 % глини волокнистої будови, і друга – для руд, що містять значні кількості каолінових глини. При проведенні промислових випробувань з глинистими пульпами на барабанному вакуум-фільтрі площею 60 м^2 отримана питома швидкість фільтрації $0,7 \dots 1,2 \text{ т/(м}^2\cdot\text{год)}$. На стадії освітлювання золотовмісних розчинів за кордоном застосовують конусні освітлювачі з флокулованим фільтруючим шаром, що дозволяє понизити концентрацію суспензій з 500...600 до 30 мг/дм^3 . У днищі освітлювача знаходиться дренажна підстава, на якій розташовано фільтруючий шар з перлиту або діатоміту. У чан вмонтована центральна труба-циркулятор з виходом в кінцеву частину освітлювача. Чан освітлювача заповнено фільтруючим шаром приблизно на половину, розмір частинок шару від 0,5 до 1,2 мм. Зазвичай розчин, що піддається очищенню від суспензій, пропускають зверху через фільтруючий шар і виводять через дренаж. Використовують два апарати: один працює в режимі освітлювання, а другий – промивки. Коли фільтруючий шар запов-

нююється уловленими твердими частинками, подача розчину припиняється і в апарат знизу через дренаж подається вода, що розпушує увесь фільтруючий шар. Водночас в циркулятор вводяться повітря і вода, що дозволяє ефективно відмивати мул від частинок фільтруючого шару, руйнує їх конгломерат і запобігає гіпсуванню. Відмитий мул і промивна вода з освітлювача поступають в згущувач. Для контрольного освітлювання золото- і срібловмісних розчинів за кордоном використовують пісочні, вакуумні листові і свічкові фільтри.

Контрольні питання до Розділу 4

1. Процес ціанування є гомогенним або гетерогенним?
2. Якими критеріями визначається область протікання гетерогенного процесу?
3. З яких стадій складається процес розчинення золота в ціаністому розчині?
4. Що таке перколяція і агітація?
5. У чому суть чанового перколяційного ціанування?
6. У чому суть купчастого вилуговування золота?
7. У чому суть ціанування агітацією?
8. Приведіть принципову схему агітаційного процесу.
9. Як здійснюється згущування і фільтрація ціаністих пульп?

5 ІОНООБМІННА СОРБЦІЯ ЗОЛОТА І СРІБЛА

Іонообмінні смоли вперше були синтезовані в 1935 р., спосіб витягування металів з розчинів з використанням іонообмінних сорбентів було запатентовано в 1945 р. англійською фірмою "Пермутит" і Находом (Швеція). У 1949 р. Хюссей, а в 1953 р. Девісон (Велика Британія) використовували слабоосновну смолу Амберліт IR-4В для витягування золота з ціаністих розчинів. На підставі отриманих даних в ПАР і Родезії були проведені випробування промислового масштабу, які показали, що в порівнянні з процесом цементації цинком застосування сорбції для витягування золота і срібла з освітлених розчинів економічно не вигідно (для умов ПАР приблизно в два рази дорожче). Ця різниця визначалася вищою вартістю іонообмінних смол і реагентів, що беруть участь в циклі: сорбція - десорбція. Багато в чому за наслідками цих випробувань цей напрям за кордоном не отримав розвитку, поступившись позиціями процесам з використанням активованого вугілля.

У СРСР перші дослідження по витягуванню золота з розчинів із застосуванням іонообмінної сорбції були виконані в 1953 р. в Московському інституті кольорових металів і золота, а потім продовжені у ряді інших організацій (ЦНІІГРІ, Іргіредмет та ін.).

Вирішальний внесок в практичну реалізацію процесу у безфільтраційному варіанті зробив колектив під керівництвом Ласькоріна, який розробив ефективні типи іонітів, технологію і устаткування сорбції і десорбції золота стосовно різних руд. У 1968 р. була пущена найбільша в світі золотовитягувальна фабрика Мурун-тау (Узбекистан), що використовувала технологію іонообмінної сорбції золота з пульп. З 1969 р. працювала дослідна установка на Лебединській фабриці (Алданзолото) продуктивністю 200т руди на добу, на якій випробувалася технологія витягування золота з сильно глинистих (20 %) руд Куранахського рудного поля. На базі цієї технології були реконструйовані і в 1973 р. пущені Ніжне-Куранахська ЗІФ (5000 т руди на добу) і фабрика ім. Матросова на Колимі.

Сорбційне ціанування хвостів флотації було реалізовано на Ангрені (Узбекистан) в 1976 р. і на Араратській ЗІФ в 1977 р., що переробляє руди Зодського родовища. З 1978 р. почата експлуата-

ція Карамкенської ЗІФ на Колимі, що використовує сорбційне ціанування при переробці золото-срібних руд.

Високим темпам впровадження сприяло, по-перше, використання багатого досвіду, накопиченого організаціями Міністерства середнього машинобудування СРСР (Мінсредмаш) в урановій технології і, по-друге, використання цільових засобів, виділених під спеціальну ухвалу Уряду в 1968 р.

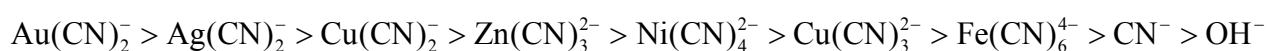
Використання безфільтраційного процесу на цих підприємствах дозволило виключити з технологічних схем ряд операцій (фільтрація, згущування, освітлювання, цементация і ін.), понизити капітальні і експлуатаційні витрати на 10...15 %, підвищити витягування золота на 1...2 %.

У пізніші часи, в Російській Федерації, в 1996 р. золотодобувною компанією "Полюс" пущена в експлуатацію золотовитягувальна фабрика по переробці окислених руд Олімпіадінського родовища. Особливістю переробки з'явилося використання колон пульсацій в циклах ціанування і сорбційного вилюговування за технологією "смола в пульпі". За подальших 4 роки продуктивність фабрики була збільшена з 0,7 до 2 млн.т руди на рік.

Разом з тим, слід з обережністю оцінювати спроби представляти безфільтраційний процес сорбції, як універсальний засіб витягування золота і срібла з пульп. При конкретній техніко-економічній оцінці слідую, очевидно, звертати увагу на додаткові витрати, які пов'язані з необхідністю очищення скидних пульп від ціаністих з'єднань, а також з організацією операцій десорбції і регенерації смол.

5.1. Деякі теоретичні положення

Ще на ранній стадії вивчення сорбції ціаністих з'єднань аніонами було встановлено, що аніони мають різну спорідненість до сорбентів:



Для пояснення послідовності сорбції в цьому ряду існує ряд теорій. Авестон, Еверест і Уеллс за основу прийняли поляризує-

мість аніонів відповідно до теорії Грегора, яку він підтвердив на галоген-іонах. Вдалося експериментально показати, що для однотипних аніонів їх сорбуємість на смолі IRA-400 добре корелюється з поляризуємістю, виражену через молекулярну рефракцію.

Якісні результати для деяких аніонів приведені на рис. 5.1 (по ординаті відкладені значення констант селективності).

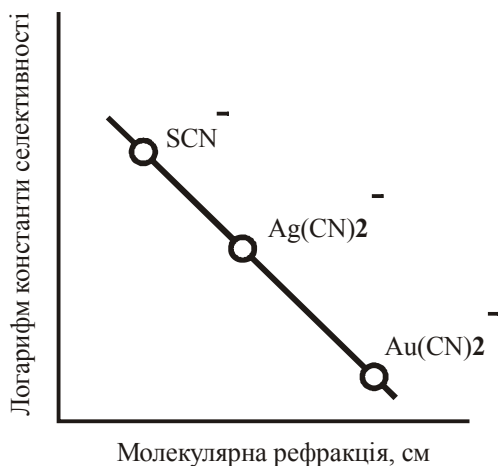
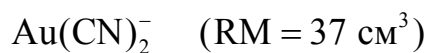


Рисунок 5.1 – Кореляція селективності сорбції однозарядних аніонів на смолі IRA-400 з молекулярною рефракцією.

Аналогічні результати були отримані для іншого однотипного ряду двохзарядних аніонів:



По міцності зв'язку із смолою аніони розташовувалися в ряд: однозарядні > двохзарядні > чотирьохзарядні. Теорія пояснювала це тим, що однозарядні іони мають лінійну структуру. Оскільки поляризуємість під дією зовнішнього заряду реалізується уздовж осі лінійного іону, то це приводить до його істотної деформації і до великого наближення до катіонної частини функціональної групи смоли. В результаті починає діяти електростатичне тяжіння, що обумовлює міцніший зв'язок. У разі полівалентних аніонів зв'язок менше міцний, оскільки, на відміну від одновалентного іону, необхідно наблизитися до декількох функціональних груп (обмін еквівалентний); в результаті аніон, розташовуватиметься між групами на довших відстанях і ефект електростатичного тяжіння буде слабкіший. В той же час теорія не пояснювала кращу сорбуємість



в порівнянні з



Цю невідповідність пояснили Плаксин і Бейлін, які показали, що краще використовувати значення питомої або ефективної реакції (Re), тобто рефракції, що доводиться на один зв'язок (валентність аніону).

Тоді для комплексного аніону $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ $\text{Re} = 50,3 / 4 \approx 12,6$, що "укладається" в теоретичний ряд. Вони ж запропонували виразити поляризуємість не через рефракцію, а через грам-еквіваленти аніонів (що простіше). Даймонд та Уїтні будували сорбційний ряд відповідно до ступеня гідратації ціаністих аніонів. Оскільки в пористій структурі іоніту активність води в порівнянні із зовнішнім розчином знижена, у фазі смоли повинно зростати значення електростатичної взаємодії. Селективність іоніту до аніонів буде тим вище, чим менш вони гідратовані.

Енергія гідратації іонів, як відомо, визначається їх значенням і наявністю гідрофільних груп. Аніони, за рідкісним виключенням, гідратовані слабо, проте відмінності в ступені гідратації ясно виявляються.

Так, у ряді $\text{Cu}(\text{CN})_2^- < \text{Ag}(\text{CN})_2^- < \text{Au}(\text{CN})_2^-$ розміри іону збільшуються, тобто щільність заряду зменшується. Це зменшує гідратацію і, отже, збільшує сорбуємість. Відповідно до теорії Даймонда і Уїтні, аніони, що перейшли у фазу іоніту, оточені водним середовищем з порушеною структурою і утворюють іонні пари з катіонами функціональних груп. Теорія Даймонда і Уїтні не пояснила причини міцного закріплення золота на смолі і трудність його десорбції, а також впливу на сорбцію довжини вуглеводневого радикала. Віддавати перевагу який-небудь з цих теорій, ймовірно, не потрібно, оскільки вони доповнюють один одного.

Слід зазначити, що перехід гідратованих іонів в смолу супроводжується зміною її об'єму і осмотичного тиску в порах. Набухання смоли припиняється, коли різниця осмотичного тиску до і після іонного обміну урівноважиться пружними силами розтягування або

стиснення матриці. Величина цього тиску може досягати 0.4...0.6 МПа.

Деякий вплив на процес сорбції може надавати форма заряду смоли. Підприємства-виробники поставляють смоли в Cl-формі, експлуатується вона в OH-формі. Спроби використовувати смоли, заряджені в CO_3^{2-} і SCN^- – формах, призводили до зниження ємності смоли по золоту на 20...30 %, в основному за рахунок освіти у фазі смоли кальцієвих солей, які блокують активні групи.

5.2. Сорбція срібла

У ціаністого комплексу срібла $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ спорідненість до аніонообмінних смол всіх типів менша, ніж у золота, при цьому золото може "витіснити" срібло, вже сорбоване смолою. Це визначає можливість втрат срібла з хвостовими пульпами при реалізації безфільтраційного процесу. При проведенні експериментів з пульпами Карамкенської ЗІФ (у рудах вміст золота до 10г/т, срібла до 30 г/т) було встановлено, що за стандартних умов безфільтраційного процесу (смола АМ-2Б) срібло сорбувало погано і у ряді селективності зміщується управо, займаючи четверте місце за золотом, цинком і нікелем. Це пояснювалося тим, що при звичайних концентраціях ціаніду срібло може бути присутнім в пульпі у вигляді $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$ і $\text{Ag}(\text{CN})_4^{2-}$, які гірше, ніж $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ сорбувалися смолою. Для фіксації срібла у вигляді $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ потрібні знижені концентрації ціаніду. Тому при реалізації процесу сорбції на Карамкенській ЗІФ в технологічну схему включили двохстадійну сорбцію для послідовного витягування золота і срібла, а також двохстадіальну регенерацію, що в 2 рази підвищило число одиниць устаткування.

5.3. Безфільтраційні способи сорбції на смолах

Основою успішного впровадження сорбційної технології у схемі переробки золотовмісних руд з'явилося вирішення трьох головних проблем: синтез селективного по золоту сорбенту з високою механічною міцністю, розробка технології десорбції і регене-

рації сорбенту і створення устаткування для всієї технологічної схеми.

Перші випробування, проведені з сильно основними аніонообмінними смолами за кордоном (IRA-400) і в СРСР (АМ, АВ-17), показали, що при сорбції золота з чистих синтетичних розчинів досягається висока ємність – до 650 міліграма Au на 1 г сухої смоли. Проте, при переході до розчинів, що містять домішки, ємність цих смол різко падала (до 6...8 міліграм Au на 1 г сухої смоли), що свідчило про відсутність селективності. У аніонітів цього типу функціональна група містить тетраалкіламоній R_4N^+ , зазвичай "заряджений" в Cl^- форму. Така функціональна група є сильнодисоціюючою (сильноосновною) в широкому діапазоні рН.

У слабоосновних аніонітів до складу функціональних груп входять похідні аміаку аміногрупи. Експерименти із слабоосновними аніонітами (АН-18, АН-2Ф, АН-21, АН-31, ЕДЕ-10П) показали, що у функціональних груп цих смол в лужному середовищі мала константа дисоціації ($pH=8...9$), тому ємність на чистих розчинах була нижче (для АН-18 близько 200 міліграмів Au/г смоли), проте для технологічних розчинів вище, ніж у смоли АМ, на 20...25 %.

У зв'язку з цим була реалізована ідея об'єднати позитив різних смол, створивши іонообмінні біфункціональні сорбенти, що мають в структурі сильно- і слабоосновні групи (АМ-2Б) і (АП-2, АП-3).

Крім хорошої ємності і високої селективності по відношенню до золота іоніти, що використовано в ціаністому процесі, повинні відповідати і іншим вимогам:

- легкість десорбції золота (срібла) і регенерації властивостей аніоніту;
- висока механічна міцність (стійкість до стирання), хімічна і осмотична стійкість (важливі при переходах від кислого середовища до лужного і в циклах набухання - стиснення);
- доступність і низька вартість.

З урахуванням цих вимог для використання в жорстких умовах реального пульпового процесу біфункціональним сорбентам була додана пориста (макропориста) структура, що різко підсилила їх механічні і хімічні властивості. Для досягнення цієї мети в процесі синтезу сорбентів в реакційну масу додають легкокип'ячу ре-

човину (наприклад, ізооктан), після чого проводять відгін з водяною парою, отримуючи пори умовним діаметром від 100 до 1500 Å (у звичайних смол структури гелю 5...40 Å). В результаті збільшення розміру пір збільшується величина реакційної поверхні на межі розділу смола - ціаністий розчин. Оскільки загальна швидкість процесу лімітується внутрішньою дифузією, використання макропористих смол, що мають величину внутрішньої питомої поверхні до 80 м²/г, прискорює масообмінні процеси. У смол структури гелю цей показник не перевищує 0,1...0,2 м²/г. Структура смоли АМ-2Б (АП-3) складається з молекул стиролової "матриці", на якій закріплені сильно- і слабоосновні групи.

Стиролові ланцюги з активними групами "зшиваються" дивинілбензолом (його вміст в смолах при сорбції з пульп 10...12 %). Іноді це позначають в торгових марках іонітів: АМ-2Б-12П (аніоніт метиленовий біфункціональний, містить 12 % ДВБ, пористий). У аніоніті АМ-2Б групи різної основності знаходяться в рівній кількості, в АП-3 це відношення може мінятися. У смолі АП-2 функціональні групи пов'язані з матрицею одним бензоловим кільцем, а між собою - метиленовим "містком" CH₂. Коефіцієнт набухання цих сорбентів у формі хлору у воді 2,7...3,0, тобто зерно може збільшитися в 3 рази. Розмір зерен товарної смоли АМ-2Б 0,6...1,2 мм (93...95 %).

Безфільтраційний процес можна проводити в двох варіантах: сорбування золота з пульпи після його розчинення і суміщення процесів розчинення і сорбції. У першому випадку відмічено зниження швидкості сорбції у зв'язку з підвищеною в'язкістю щільних пульп (Ж:Т=1:1...5) і утворення на поверхні сорбентів шламових покривів.

У другому випадку швидкість розчинення збільшується в 2...3 рази з ряду причин. Головною з них є можливість підтримувати високий градієнт концентрації золота в розчині і на межі розділу фаз (за рахунок постійного переходу золота в сорбований стан рівноваги в системі смола - розчин - руда зміщується у бік подальшого його розчинення з рудних частинок). При розробці сорбційної технології були виділені три основні типи схем переробки золотовмісних руд.

1. Сорбційне витягування здійснюється зі всієї маси руди, що містить тонкодисперсне золото, яке не витягується гравітаційним збагаченням (рис. 5.2).

2. Сорбційне витягування золота з хвостів гравітаційного збагачення руд (рис.5.3)

3. Сорбційне витягування золота з флотоконцентратів. Якщо речово-мінералогічний склад руд визначає необхідність збагачення флотацією і при цьому не забезпечується отримання відвальних хвостів флотації, сорбційне витягування золота здійснюється по роздільній або суміщеній схемі (як з флотоконцентрату, так і з хвостів флотації) (рис.5.4).

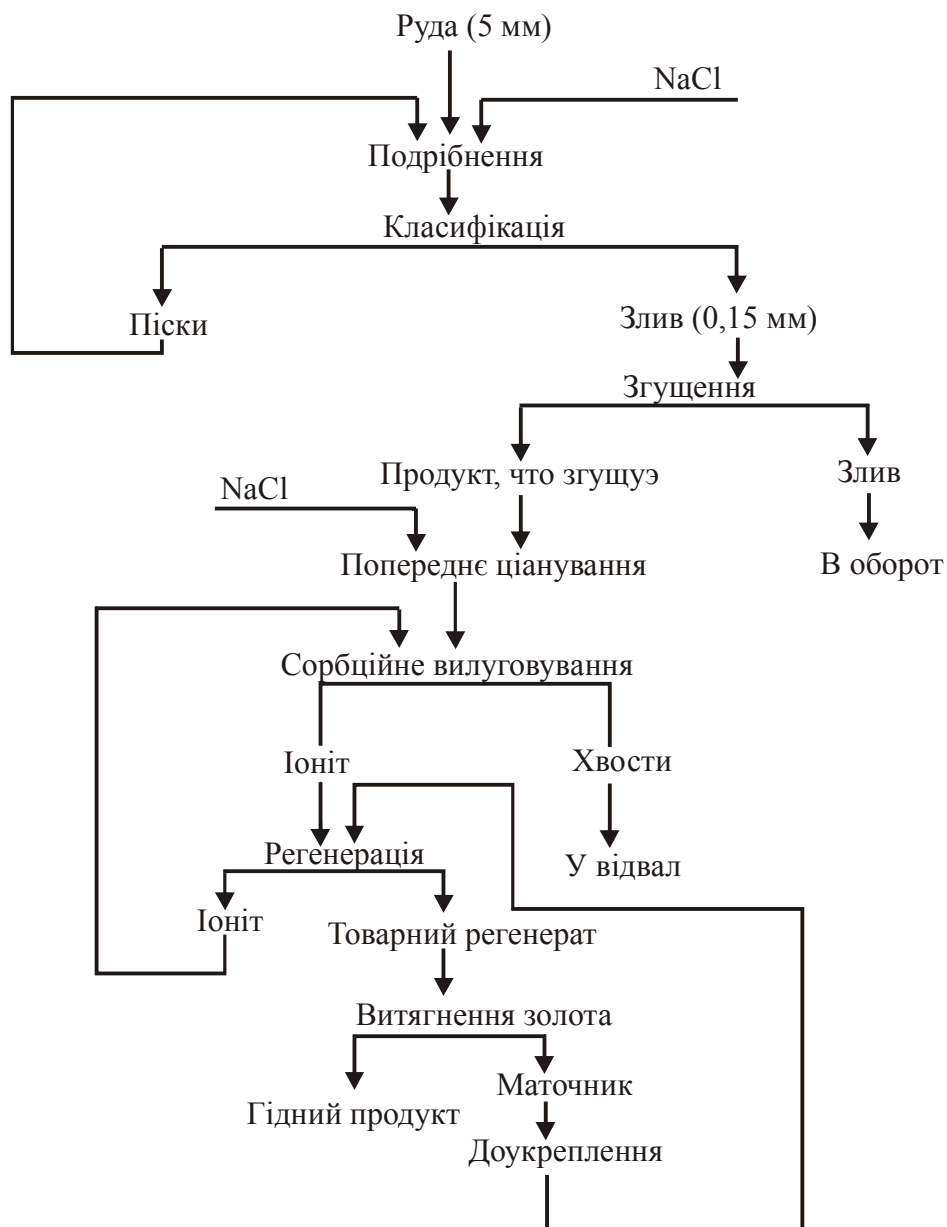


Рисунок 5.2 – Сорбційне витягування золота з руд глинистого типу.

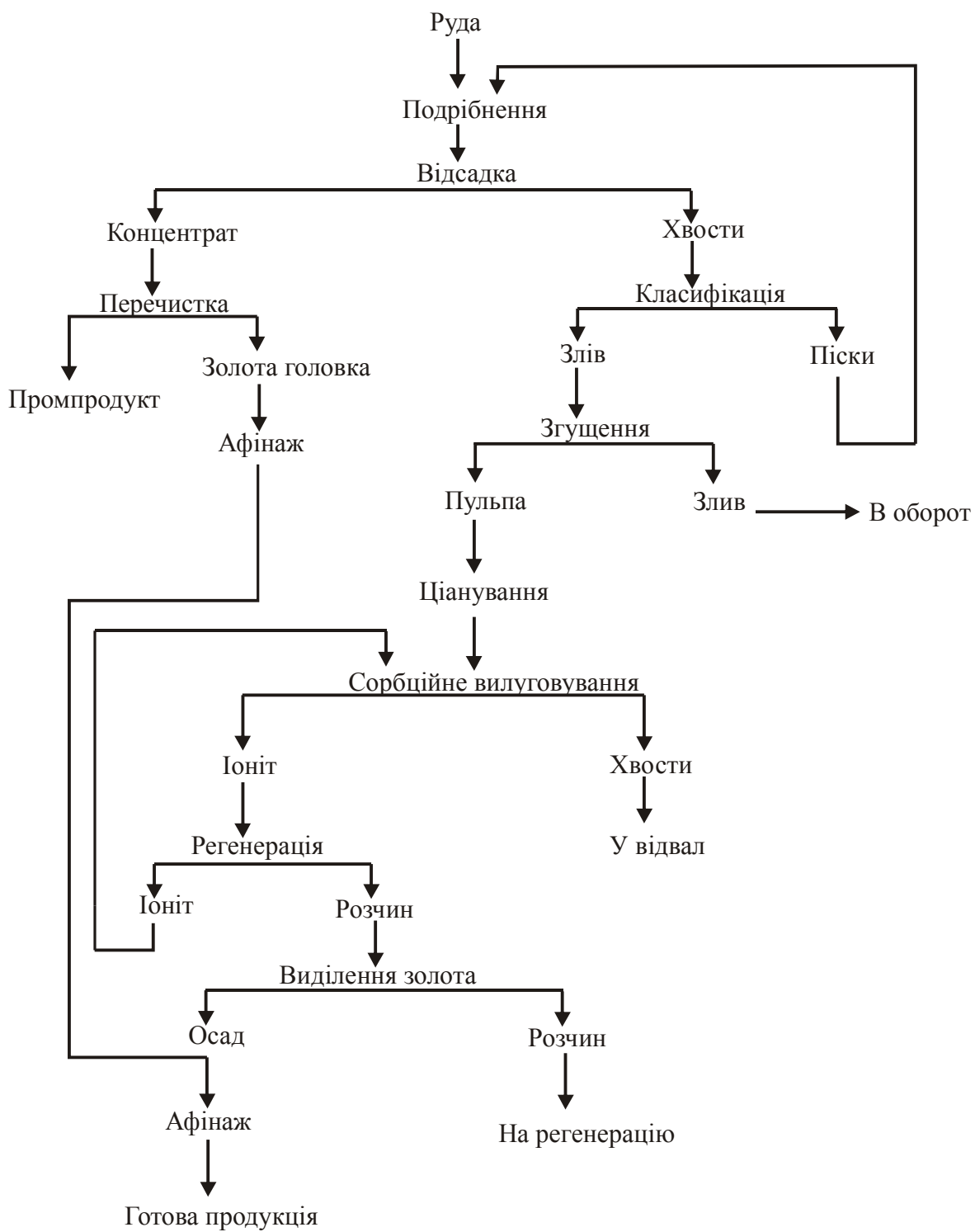


Рисунок 5.3 – Схема сорбційної переробки руд, що містять вільне золото.

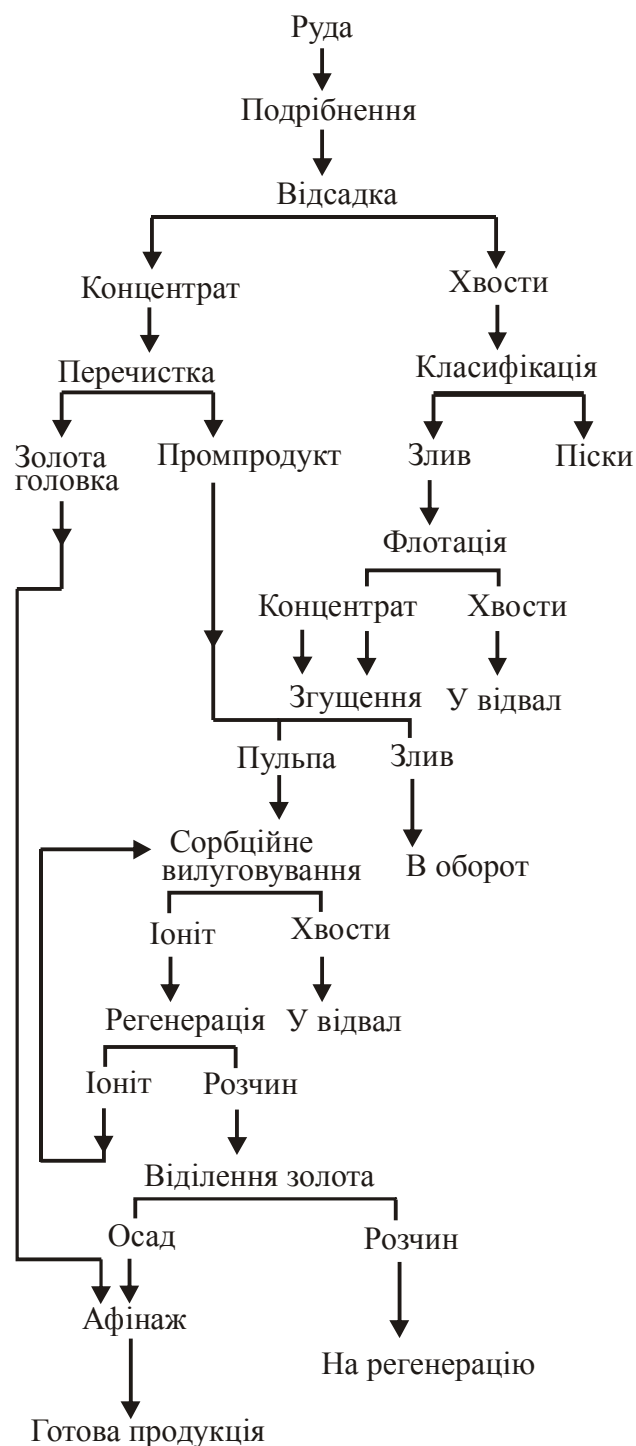
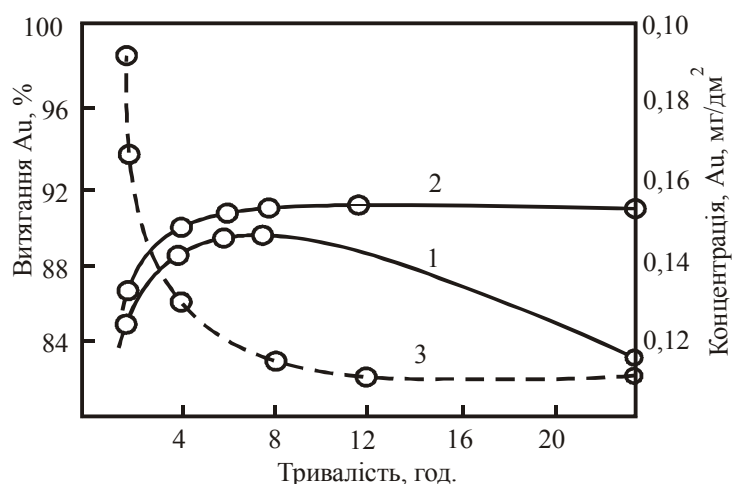


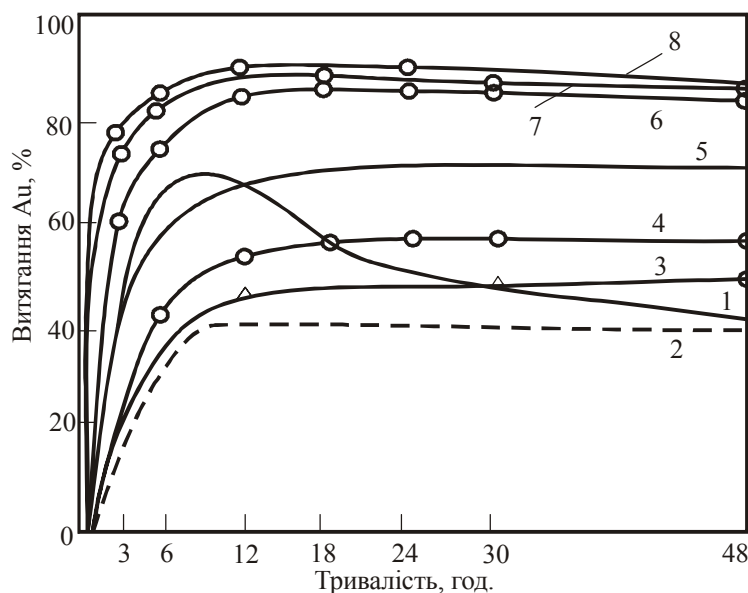
Рисунок 5.4 – Флотаційно-сорбційне витягування золота з руд, що містять сульфідні матеріали.

Сорбційне вилуговування ефективне при витягуванні золота з руд, що містять природні сорбенти. На рис. 5.5 представлені дані, що характеризують сорбційне витягування золота з руди, яка має глинисті включення. Ще ефективніше процес сорбційного вилуговування при переробці руд, що містять вуглисті речовини (рис. 5.6).



1 – звичайне ціанування; 2 – вилуговування у присутності аніоніту АМ-2Б (1 % від об'єму пульпи); 3 – концентрація золота в розчині при сорбційному вилуговуванні.

Рисунок 5.5 – Швидкість сорбційного вилуговування золота з руди глинистого типу



1 – 0; 2 – 0,02; 3 – 0,05; 4 – 0,1; 5 – 0,2; 6 – 0,5; 7 – 1,0; 8 – 2,0.

Рисунок 5.6 – Швидкість сорбційного вилуговування золота з флотоконцентрату, що містить активні вуглисті речовини, при різних концентраціях аніоніту АМ-2Б в пульпі (об. %)

Введення в пульпу іоніту вже в початковий період вилуговування усуває можливість сорбції золота вуглистою речовиною, сорбційна активність якої нижча, ніж іоніту. При розробці технологічних схем витягування золота з руд, що містять значні кількості активного вуглецю, було виключено етап попереднього ціанування, тобто здійснювалося чисто сорбційне вилуговування золота. Час контакту іоніту при витягуванні золота з ціаністих пульп складає

зазвичай 150...200 год. При переробці упорної сировини (вуглисті руди, концентрати флотації та ін.) це значення досягає 300...400 годин. Витрата іоніту (безповоротні втрати) визначається в першу чергу величиною потоку іоніту і його одноразовим завантаженням. При правильно вибраних параметрах сорбції втрати іоніту в процесі сорбційного витягування золота можуть складати 10...15 г/т (при переробці руди із вмістом золота 3...5 г/т) і 30...50 г/т при переробці концентратів.

Є різні варіанти апаратурного оформлення процесу сорбції з пульп, розділення іоніту і твердих частинок пульпи, що відрізняються за способом. Найбільш універсальним і продуктивним є безперервний протиточний процес сорбції з щільних пульп в апаратах з пневматичним перемішуванням пульпи і виносним сітчастим дренажем.

Ефективність сітчастих дренажів залежить від кута нахилу сітки, від способу подачі пульпи на сітку, від режиму роботи транспоруючого аероліфту. Продуктивність сітчастих дренажів залежно від характеристики пульпи (в'язкість, щільність, розмір частинок) складає на годину зазвичай $60...80 \text{ м}^3/\text{м}^2$. Витрати повітря на перемішування рівні $0,05...0,15 \text{ м}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{хвил})$, а витрата повітря на транспортування пульпи - $1,5...3,0 \text{ м}^3/\text{м}^3$.

Розміри сорбційного апарату визначаються співвідношенням висоти до діаметру, рівним зазвичай 3...5. Чим більше ця величина, тим менше за інших рівних умов витрата повітря на перемішування і тим вище кратність перемішування. В даний час в промисловому масштабі експлуатуються сорбційні апарати об'ємом 500 м^3 . Здійснення процесу сорбції безпосередньо з пульп дозволило вирішити ряд завдань гідрометалургійного переділу: розділення твердої і рідкої фаз, очищення і концентрації елементу, що витягують, скорочення тривалості вилюговування, зниження витрати реагентів і підвищення ступеня витягування. Сорбційна технологія витягування золота при звичайному вмісті золота в руді (3...5 г/т) дозволяє отримувати розчини після десорбції з концентрацією золота $1000...1500 \text{ г/м}^3$ за одночасним зниженням співвідношення домішок до золота в 10 разів.

Питання регенерації іоніту мають першорядне значення, оскільки тільки повне видалення золота і домішок з іоніту забезпечує багатократне його використання в сорбційному процесі без зниження ступеня витягування золота. Тіосечовина $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ є комплексоутворюючою речовиною - сіра, що входить в її склад, має два вільні електрони. Із золотом тіосечовина утворює катіон $\text{Au}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]^{n+}$, який погано утримується аніонітом.

Аналогічний катіон утворюється з сріблом: $\text{Ag}[(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)]^{n+}$, де n - координаційне число, яке може приймати значення від 1 до 3. Значення констант дисоціації (K_d) ціаністих і тіосечовинних комплексів золота і срібла показані нижче:

Іон	$\text{Au}(\text{CN})^-$	$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	$\text{Au}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]^{2+}$	$\text{Ag}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]^{n+}$
K_d	$\sim 10 \dots 41$	$10 \dots 21$	$10 \dots 26$	$10 \dots 13$

Звідси ясно, що ціаністі комплекси міцніші, ніж тіосечовинні, проте в кислому середовищі утворюють прості ціаніди золота і срібла, твір розчинності яких значно нижчий. Тому десорбцію золота тіосечовинними розчинами, реалізовану на всіх фабриках, що використовують сорбцію, ведуть в слабокислих розчинах. Лужна обробка іоніту застосовується для десорбції аніонних домішок, що містять миш'як, сірку, ціаніди та ін. Крім того, десорбується залишкова кількість цинку. Після лужної обробки відновлюється первинна пориста структура аніоніту АМ-2Б, що має істотне значення при поверненні аніоніту в процес сорбції. Лужна обробка іоніту проводиться розчином їдкого натру при концентрації $20 \dots 40 \text{ г/дм}^3$ і звичайній температурі. Отримані лужні розчини використовують для нейтралізації кислих розчинів від операції кислотної обробки і направляють в процес сорбції. Вихід всіх розчинів десорбції невеликий.

При вмісті золота в руді 4 г/т і ємності іоніту 10 г/кг потік іоніту складає (при витягуванні золота 90%) приблизно 1 дм^3 набряклого іоніту на 1 т руди. При виході розчинів, рівному $4 \dots 5$ об'ємів на об'єм іоніту, це складає $4 \dots 5 \text{ дм}^3$ розчину на 1 т руди. Принципова технологічна схема регенерації стосовно переробки золото-срібних руд наведена на рис. 5.7.

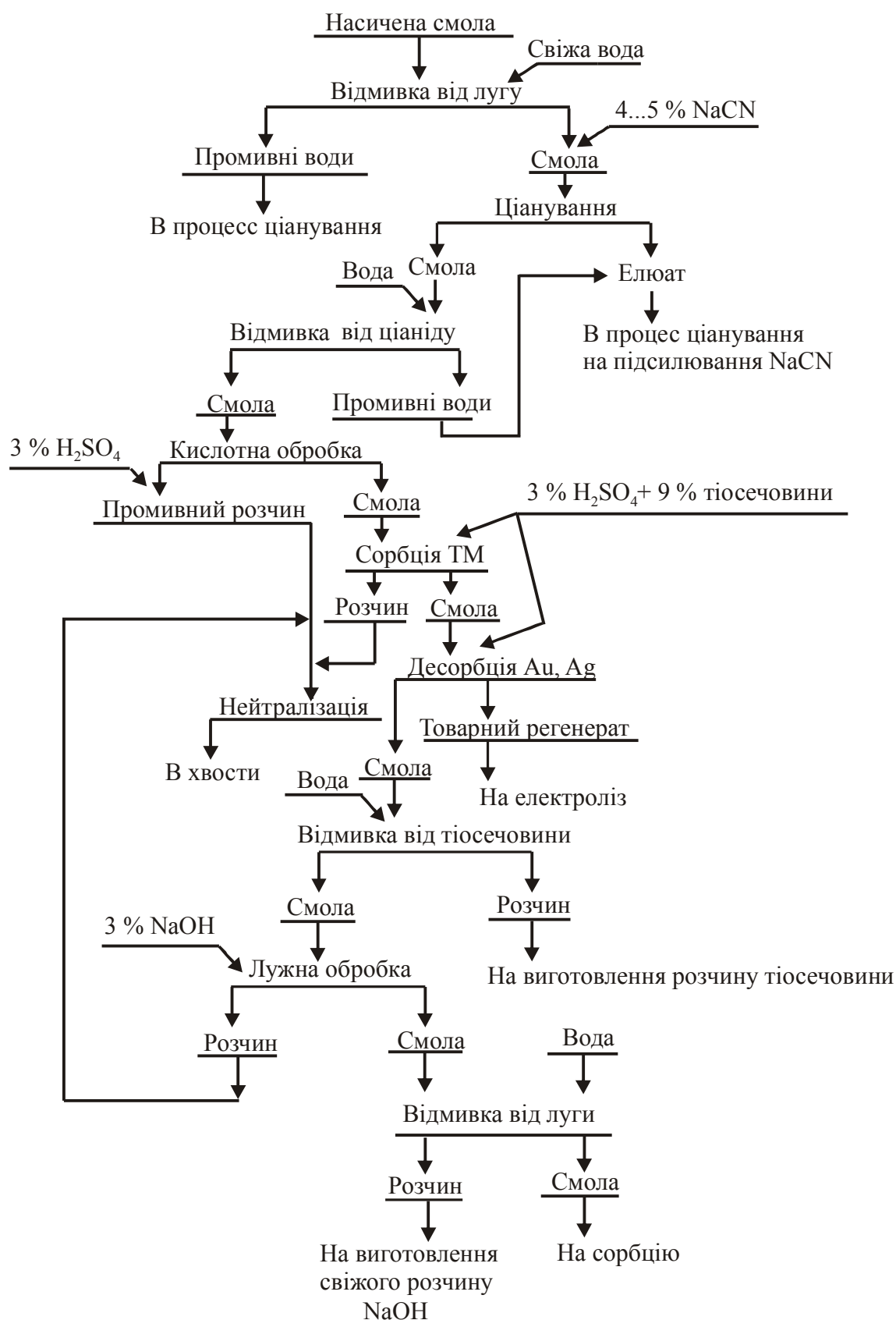


Рисунок 5.7 – Схема регенерації смоли

Реальна технологічна схема, крім того, характеризується використанням і інших реагентів (кислот і лугів). Процес проводиться

в колонах з відношенням висоти до діаметру, рівному 8...10, при протитечії іоніту і розчину. Схема регенерації складається з наступних основних операцій: 1) ціаніста обробка іоніту; 2) кислотна обробка іоніту; 3) сорбція тіосечовини з оборотного розчину; 4) десорбція золота розчином тіосечовини; 5) лужна обробка іоніту.

При обробці іоніту розчинами ціаніду натрію (30...40 г/дм³) при температурі 50...60 °С десорбуються залізо і мідь. Ступінь їх десорбції складає зазвичай 95...98 %. Розчини після десорбції, що містять 3...5 мг/дм³ золота і 2...3 % ціаніду, прямують в процес сорбційного вилуговування. Метою кислотної обробки іоніту є десорбція цинку і нікелю розчином сірчаної кислоти (20...30 г/дм³) і переклад іоніту в SO_4^{+} форму. Ступінь десорбції цинку складає 80...90 %, нікелю – 95...98 %. Розчин містить 80...90 г/дм³ тіосечовини і 20...30 г/дм³ сірчаної кислоти. Ємність аніоніту АМ-2Б з тіосечовини складає близько 300г на 1кг сухого сорбенту. При пропущенні тіосечовинного розчину через шар іоніту у 10...15 об'ємах вихідного розчину не виявляється ні золото, ні тіосечовина. Тільки після насичення іоніту тіосечовиною, коли в розчині десорбції концентрація досягає 10..15 г/дм³, починається процес десорбції золота. Ця обставина визначила необхідність проведення попередньої операції сорбції тіосечовини, яка здійснюється при пропусканні через шар іоніту 10...15 об'ємів оборотного розчину після виділення з нього золота будь-яким способом.

Попереднє насичення іоніту тіосечовиною сприяє отриманню багатших по золоту товарних регенератів. Десорбція золота здійснюється при температурі розчину 50...60 °С, вихід регенерату складає 4...5 об'ємів на об'єм іоніту. Залишкова ємність аніоніта АМ-2Б рівна 0,1...0,3 г/кг. Залежно від початкової ємності по золоту вміст його в регенеративі складає 500...2000 г/м³.

Можливі способи виділення золота і срібла з регенератів приведені на рис. 5.8.

Одна група способів заснована на цементації золота і срібла цинком, свинцем або алюмінієм. При цементації, для якої потрібні чани-перемішувачі і фільтри, отримують осідання, в яких сумарний вміст золота і срібла не перевищує 15...20 %. Осадження лугою

проводять при 50...60 °С; в результаті утворюються гідрооксиди благородних металів, які фільтрують від елюату, сушать і прожарюють. У прожареному осаді містяться 35...50 % благородних металів. Застосовуючи далі ряд операцій обробки осаду, можна отримати високопробний метал, проте проводити ці операції в умовах золотовитягувальних фабрик не завжди можливо.

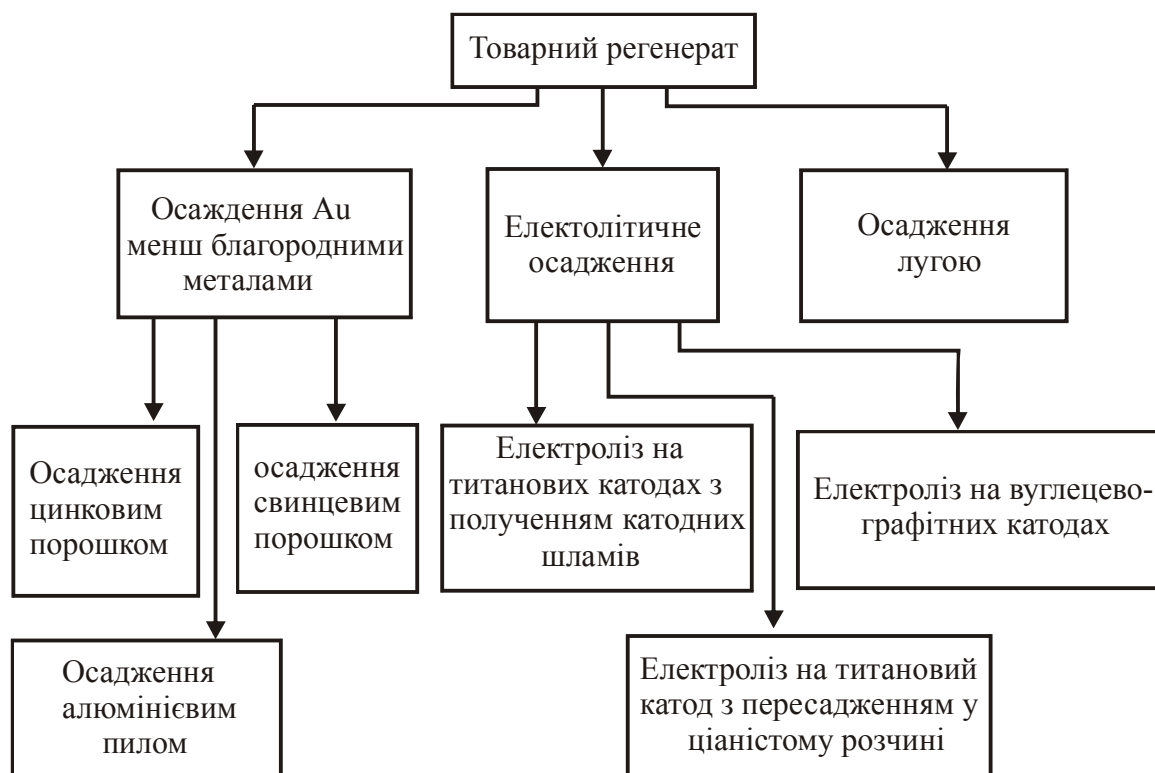


Рисунок 5.8 – Класифікація можливих способів осадження золота і срібла з товарних регенератів.

Перевага описаних способів осадження - простота апаратури і висока швидкість процесу. До недоліків відносяться: низький вміст благородних металів в готовій продукції; значна витрата реагентів-осаджувачів і збільшення питомої витрати тіосечовини унаслідок розкладання її при осадженні; зниження швидкості десорбції золота і срібла з-за накопичення в оборотних розчинах металів-домішок. Накопичення домішок в оборотних розчинах з тіосечовиною при використанні способів цементаційного осадження благородних металів часто викликає необхідність періодичної заміни цих розчинів свіжими, що також приводить до додаткової витрати тіосечовини.

Хімічні і цементаційні способи осадження використовували на початковій стадії впровадження і освоєння сорбційних способів ви-

тягування золота і срібла з руд і концентратів. Згодом вони були витиснені ефективнішим методом - електролітичним. Технологічна схема обробки товарного регенерату із застосуванням електролізу приведена на рис. 5.9. У якості електролізерів використовують апарати з об'ємно-пористими вуглець-графітовими катодами.

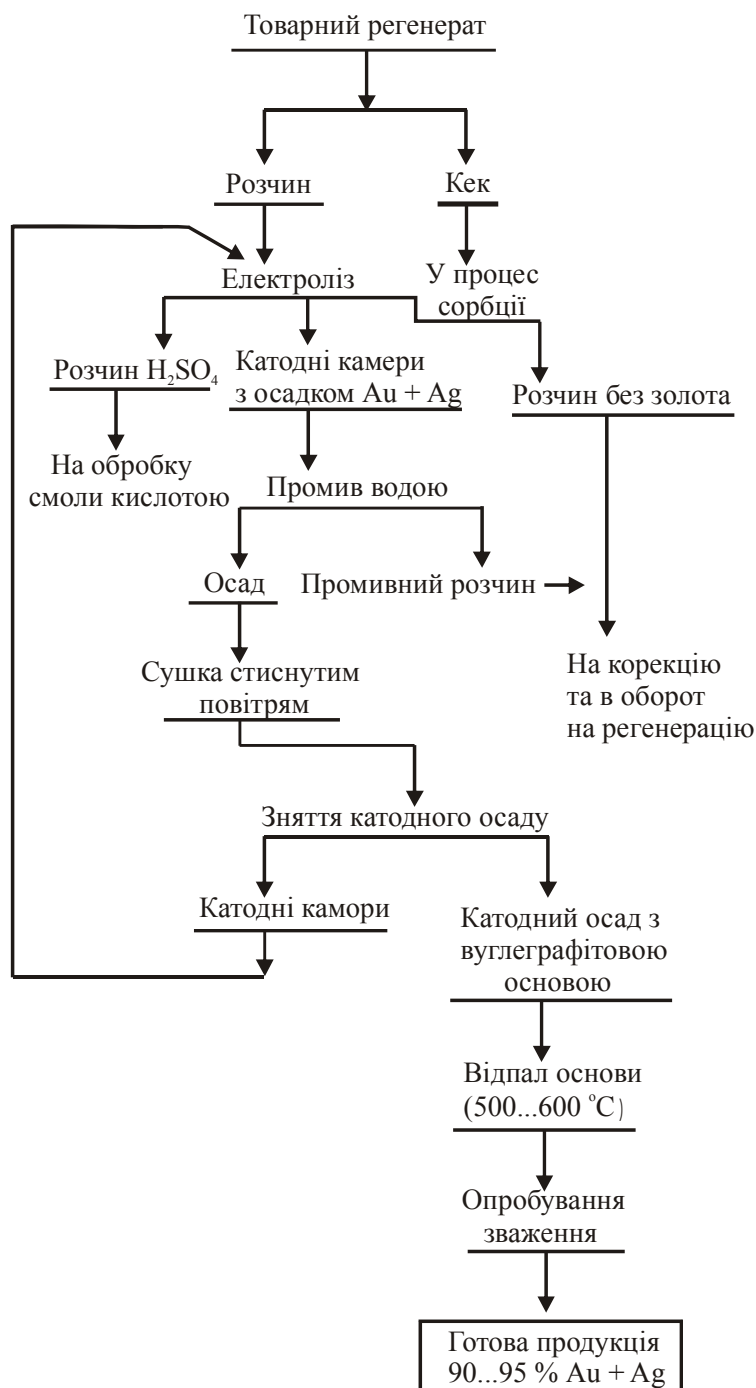


Рисунок 5.9 – Схема обробки товарного АМ-2Б при переробці регенерату із застосуванням електролізу золото-срібної руди

Принципова перевага процесу електролізу полягає в тому, що він дозволяє отримати готову продукцію в найбільше концентрованому вигляді, не застосовуючи тривалі ручні операції доведення шламів і подальшу їх підготовку до афінажу. При використанні електролізу скорочується витрата реагентів, особливо тіосечовини, підвищується культура виробництва, усувається забруднення домішками оборотних розчинів і тим самим поліпшуються показники процесу регенерації смоли.

В даний час електролітичний спосіб осадження золота і срібла з товарних регенератів є основним.

Контрольні питання до Розділу 5:

1. Дайте загальну характеристику іонообмінних смол.
2. У чому суть безфільтраційної сорбції на смолах?
3. Приведіть схему сорбційного витягування золота з руд глинистого типу.
4. Приведіть схему сорбційної переробки руд, що містять вільне золото.
5. Приведіть схему флотаційно-сорбційного витягування золота з руд, що містять сульфідні матеріали.
6. Дайте характеристику тіосечовини.

6 СОРБЦІЯ ЗОЛОТА НА АКТИВНОМУ ВУГІЛЛІ

Сорбційну здатність вугілля вперше помітили в кінці 18 століття: у 1773 р. Шеєле повідомив про адсорбцію газів деревним вугіллям. Той факт, що активоване вугілля може витягувати благородні метали з розчинів, вперше було відмічено Лазовським в 1847 р. стосовно витягування золота у вигляді хлороаурату. Використання активного вугілля для сорбції золота і срібла з ціаністих розчинів було запатентоване в США в 1897 р. Джонстоном. Вже на початку ХХ ст. процес використовувався на Ямі Майн в Західній Австралії як альтернатива осадженню золота цинком. Як сорбент застосовували тонкопористе активне вугілля, через шар якого прокачувався золотовмісний розчин.

У 1934 р. Чепмен (США) розробив флотосорбційний процес, при якому порошкоподібне вугілля вводилося в агітатори ціанування, тобто поєднувалися процеси вилуговування і сорбції. Для відокремлювання вугілля від пульпи використовувалася флотація, далі вугілля спалювалося, а зола плавилася. Процес було реалізовано в середині 40-х років на копальні «Тетчелл» (Невада), але поширення він не набув за низьке (80...85 %) витягування вугілля і золота у флотоконцентрат (заважали шлами). Крім того, важко проходило озолення вугілля. Після другої світової війни грубозернисте (0,6...2 мм) активоване вугілля застосовували в США для витягування золота з пилу електрофільтрів, а потім (у 1973 р.) - з глинистих пульп (Хоумстейк, Південна Дакота). Технологія десорбції золота з вугілля за допомогою сумішей сульфїту і гідрооксиду натрію була розроблена Задра (США) в 1950 р. З елюатів золото виділялося електролізом. Цей спосіб, проте, годився лише для виділення золота, але не срібла. У 1952 році Задра опублікував дані про використання "гарячого" методу десорбції на основі гідрооксиду і ціанїду натрію. Була також описана технологічна схема процесу в тому вигляді, як ми його знаємо зараз. У 1961 році цей процес було використано в малому за масштабом виробництві на підприємстві "Карлтон милл" (шт. Колорадо).

У СРСР в передвоєнні роки активоване вугілля використовували на Балєє (Читинська область), Мендяке, Тубінське (Урал) для

витягування золота із стічних вод. Вугілля, що містить 1...2 г Au на 1 т руди, направляли в мідеплавильне виробництво.

6.1 Типи вугілля, методи їх отримання і властивості

Поява двох патентів Острейко, виданих в Германії в 1900-1901 рр., відкрила шлях сучасної технології виробництва активного вугілля. Предмет винаходу одного патенту складало нагрівання рослинного матеріалу з хлоридами металів, а в другому - описано активування деревного вугілля діоксидом вуглецю і водяною парою при нагріванні до слабо-червоного каління. У 1909 р. в Германії по патенту Острейко була отримана перша промислова партія порошкового вугілля "епоніт". У 1911 р. за ним послідували "норит" і "пурит" - торф'яне вугілля, активоване водяною парою. Хімічне активування деревної тирси хлоридом цинку вперше здійснили в 1914 р. в Австрії (м. Ауссиге) і на фабриках фарбників Байєру (у 1915 р.) для виробництва "карборафіну". Це порошкове вугілля використовувалося в основному як освітлювач в хімічній і цукровій промисловості. Під час першої світової війни було вперше застосовано активне вугілля з шкаралупи кокосового горіха як адсорбент в проти-газових масках. Завдяки цьому досвіду і розробці в середині 30-х років технології виробництва гранульованого вугілля типу "суперсорбон" і "бензосорбон", активне вугілля знайшло застосування в адсорбції газу і пари. Можливість витягування бензолу зі світільного газу і інші процеси рекуперації зіграли рішучу роль в розширенні областей застосування активного вугілля.

Активне вугілля отримується з різноманітної вуглецевмісної сировини у некарбонізованому вигляді або у формі вугілля і коксу. Основний принцип активування полягає в тому, що початковий матеріал піддають спеціальній термічній обробці; в результаті утворюються численні пори, щілини і тріщини, тобто різко збільшується площа питомої поверхні сорбенту. Для синтезу активованого вугілля, що використовується в гідрометалургії золота, застосовують парогазовий спосіб, тобто обробку початкового матеріалу сумішшю водяної пари і повітря при температурах до 1000 °С (зазвичай 600...800 °С).

Процес обробки складається з двох послідовних стадій: обвуглювання (карбонізація) і окислення (активування). Обвуглювання проводять у відсутності повітря, тоді як активування - в окислювальній атмосфері, наприклад, у водяній парі. В процесі обвуглювання утворюються кристаліти, які складаються з декількох шарів (пластин). Ці пластини фактично є атомами вуглецю, розміщеними в решітках гексагональної структури. Вугілля, яке отримано якісним обвуглюванням, часто вже достатньо активоване і його можна відразу використовувати. Для створення розвиненої пористості і збільшення реакційної площі поверхні сорбенту на другій стадії синтезу застосовують окислювальну обробку. В результаті на поверхні утворюються функціональні групи, що грають важливу роль в процесі селективної сорбції.

В даний час синтезують два типи активованого вугілля: зернисті і формовані. Зернисте вугілля отримують дробленням крупних шматків, зазвичай зерна мають розмір в поперечнику від одного до декількох міліметрів і володіють нерівною поверхнею. Відомо два способи отримання зернистих продуктів:

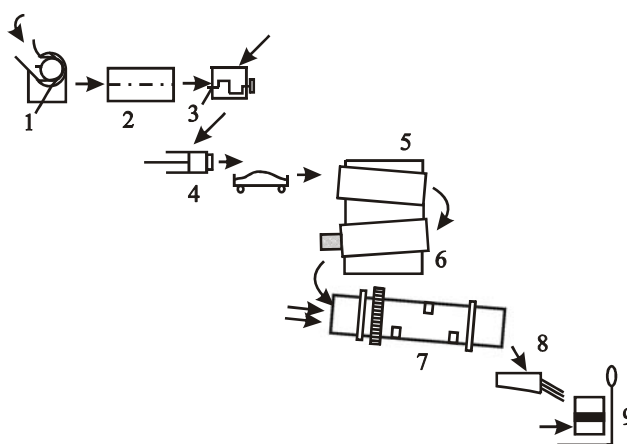
1) початковий матеріал, наприклад кускове деревне вугілля або вугілля-сирець з шкаралупи кокосових горіхів, подрібнюється до необхідного розміру зерен, а потім активується;

2) початковий матеріал піддається тонкому помелу, а порошок знову пресується (брикетується) в крупніші вироби, що у свою чергу подрібнюються до бажаних розмірів зерен, які карбонізуються в певних умовах і потім активуються.

Другий спосіб зазвичай використовується, коли сировиною служить кам'яне вугілля, оскільки пряме активування кам'яного вугілля це важкий процес, який обмежено поганим доступом активуючих газів до внутрішньої поверхні матеріалу. Брикетування також можна проводити двома способами: без, або із зв'язуючим. Вибір способу визначається сортом вугілля. Так, буре вугілля, торф, відходи лігніну, а також буре вугілля, що містить бітум, золу, сірку, можна формувати без зв'язуючого. Деякі сорти кам'яного вугілля можна пресувати безпосередньо після відповідної обробки, наприклад, концентрованою мінеральною кислотою. Недоліком зернистого вугілля слід вважати стирання, викликане шершавістю поверхні, особливо при великих механічних навантаженнях, характерних

для агітаційного процесу. Формоване вугілля має вигляд циліндричних або майже сферичних частинок з гладкою поверхнею. Циліндричні гранули зазвичай мають діаметр від 0,8 до 9 мм, мікросфери - переважно від 0,005 до 1 мм.

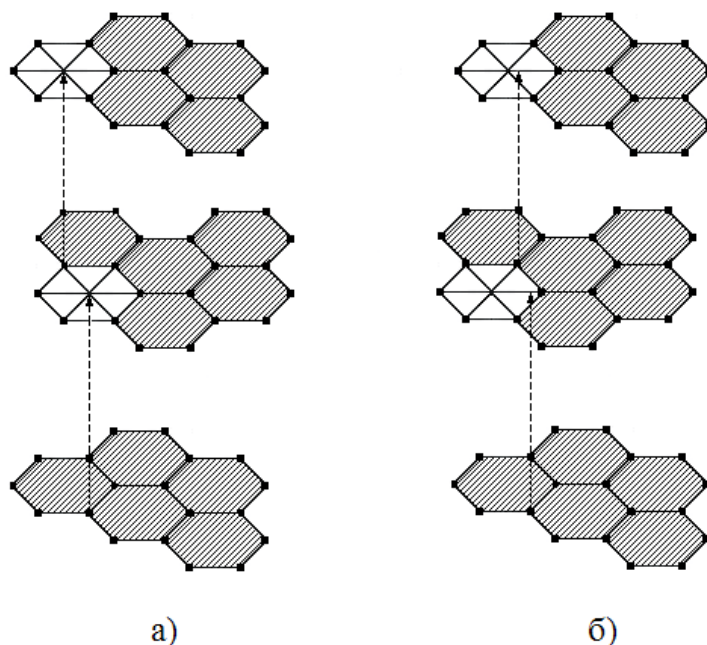
Для виробництва циліндричних гранул використовують тонко подріблений початковий матеріал, який змішують зі зв'язуючим та підігрівають. Отримувана паста формується в циліндричних або черв'ячних екструдерах. Після виходу з фільтри джгути ламаються, зазвичай під дією власної важкості та утворюють гранули різної довжини, які в певних умовах сушать, потім карбонізують і активують. Замість природного розламування джгутів можна використовувати відповідні ріжучі пристосування, наприклад, ніж, що обертається. Замість суцільних циліндрових гранул можна отримувати порожнисті циліндрові гранули або пластинки завтовшки в декілька міліметрів. Відоме також отримання активованих вуглецевих волокон. У якості зв'язуючого застосовуються різноманітні органічні матеріали: деревна і кам'яновугільна смоли, кислотні відходи нафтопереробки, суміші фенолів, альдегідів і продуктів їх конденсації, а також кремнезоль, гідроксиди заліза або алюмінію. Гідроксиди натрію, кальцію і інші основні з'єднання нейтралізують кислі групи смоли і сприяють газовому активуванню. Схема процесу отримання формованого вугілля з активуванням водяною парою приведена на рис. 6.1.



1 – дроблення; 2 – подрібнення; 3 – змішування-пластифікація; 4 – грануляція; 5 – сушка; 6 – карбонізація; 7 – активація; 8 – розсів; 9 – упакування.

Рисунок 6.1 – Виробництво формованого вугілля парогазовим активуванням

У перші десятиріччя XX століття активне вугілля приймали за аморфний різновид вуглецю. Хоча електронні мікрофотографії дозволяють розрізняти рихлу структуру, що складається з найдрібніших вуглецевих частинок, тільки рентгеноструктурний аналіз вперше показав, що цими частинками є кристаліти розмірами $1 \dots 3$ нм. Тому в даний час активне вугілля відносять до групи мікрокристалічних різновидів вуглецю. Хоча графітові кристаліти складаються з площин протяжністю $2 \dots 3$ нм, які утворено шестичленними кільцями, типова для графіту орієнтація окремих площин решіток щодо один одного порушена. У активному вугіллі шари безладно зрушені щодо один одного і не співпадають в напрямі, перпендикулярному площині шарів (рис. 6.2).



а – впорядкована структура у графіті; б – невпорядкована структура у мікрокристалічному вуглецю (активному вуглецю).

Рисунок 6.2 – Структура графітових шарів

Відстань між шарами більша, ніж у графіту ($0,3354$ нм) і складає від $0,344$ до $0,365$ нм. Діаметр ув'язненого в одній площині "будівельного" елементу складає $2,0 \dots 2,5$ нм, а іноді і більше. Висота пачки шарів $1,0 \dots 1,3$ нм. Таким чином, графітові кристаліти в активному вугіллі містять $3 \dots 4$ паралельні вуглецеві шари. Унаслідок впорядкованої графітної структури активне вугілля зазвичай характеризується помітною електричною провідністю. Частково вона за-

лежить від температури активування, зростаючи при високих ($>500^{\circ}\text{C}$) її значеннях. Окрім графітових кристалітів активне вугілля містить аморфний вуглець і кисень (у вигляді гетероатомів). Неоднорідна маса, що складається з кристалітів графіту і аморфного вуглецю, обумовлює незвичайну структуру активного вугілля, між окремими частинками з'являються щілини і тріщини (пори) шириною порядку $10^{-10} \dots 10^{-8}$ м. Пори з умовними діаметрами до 0,4 нм називають субмікропорами, в інтервалі 0,4...2,0 нм - мікропорами, 2...50 нм - мезопорами, а більше 50 нм - макропорами. У структурі промислового активного вугілля є пори різної форми: щілиноподібні, неправильні, V - образні.

З розгляду структури графітових шарів в активному вугіллі зрозуміло, що її неупорядкованість може приводити до дефектів кристалічної решітки і до появи ненасичених хімічних зв'язків (за рахунок вуглецевих атомів на краю "пакетів" шарів). Оскільки активне вугілля містить кисень (за даними елементного аналізу від 4,5 до 5,5 %), утворюються комплекси мікрокристалічного вуглецю (поверхневі оксиди), які багато в чому визначають полярність і сорбційну здатність вуглецевої поверхні. При парогазовому синтезі і температурній дії на вуглецевій поверхні утворюються кислі поверхневі оксиди, що додають активному вугіллю гідрофільні властивості. До складу поверхневих оксидів входять різні функціональні групи: хінонові, гідроксильні, фенолові, карбонільні і лактонові. Структура кислотних поверхневих оксидів в лактоновій і відкритій формах приведена на рис. 6.3.

Початковою сировиною для парогазового активування служать зазвичай карбонізовані природні матеріали: деревне вугілля, торф'яний кокс, вугілля з шкаралупи кокосового горіха, матеріали типу кам'яного вугілля або коксу з бурого вугілля, фруктові кісточки. Найважливішим чинником, що визначає здібність цих продуктів до активування, є частка летючих компонентів, якщо вона дуже мала, то активування важко здійснити або взагалі неможливо (прикладом служить графіт). При активуванні вуглецевмісного матеріалу відбувається значне зменшення маси твердої речовини, що еквівалентно збільшенню пористості. Звідси можна простим ваговим способом оцінити збільшення активності вугілля.

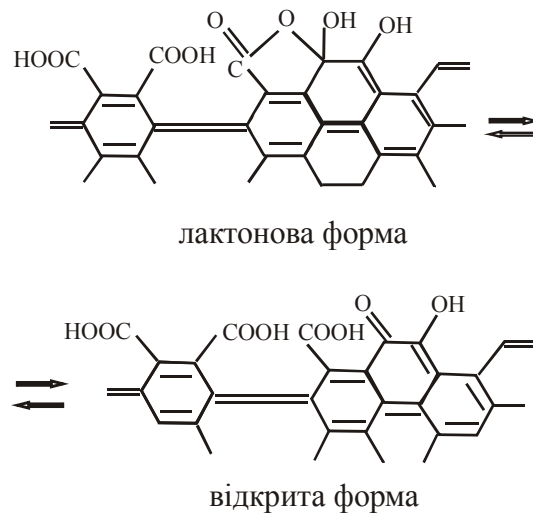
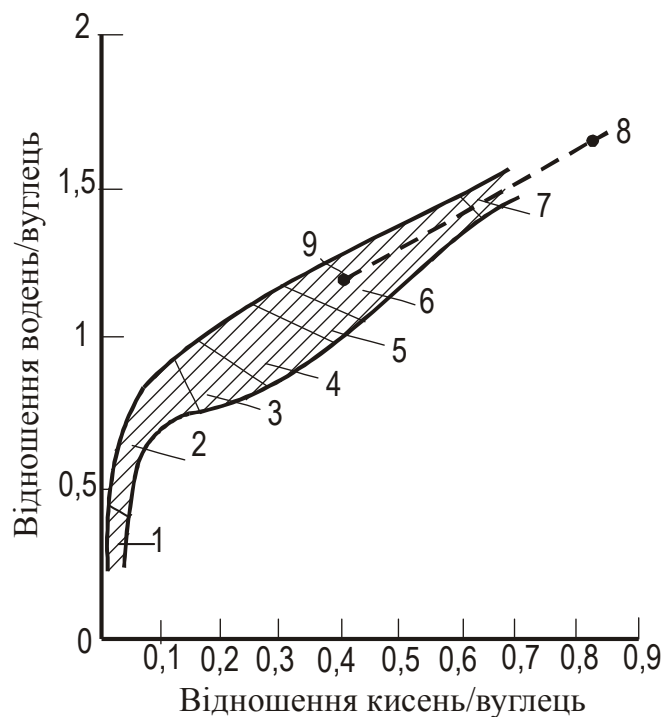


Рисунок 6.3 – Структура поверхневих оксидів в лактоновій формі (по Кинлє і Бадеру).

Научне уявлення про природні горючі матеріали як найважливіше джерело сировини для отримання активного вугілля дає зображення хімічного складу цих матеріалів в системі координат, де ордината відповідає відношенню водень : вуглець, а абсциса - відношенню кисень : вуглець. Початок координат відповідає чистому вуглецю (рис. 6.4).



1 - антрацити; 2 - кам'яне вугілля; 3 - лігнітове кам'яне вугілля; 4 - буре вугілля; 5 - лігнітове буре вугілля; 6 - торф; 7 - деревина; 8 - целюлоза; 9 - лігнін

Рисунок 6.4 – Класифікація твердих горючих матеріалів

У напрямі до цієї крапки здібність до активування знижується; у протилежному напрямі від початку координат з'являється необхідність в коксуванні початкового матеріалу або іншому способі зменшення високого вмісту летючих перед активуванням (наприклад, у вугіллі і торфу, що спікаються). Серед фізичних властивостей активного вугілля найбільше значення для технології має механічна міцність, що характеризується, у свою чергу, стійкістю до стирання. У табл.6.1 приведені дані випробувань двох типів вугілля (зернисті і формовані), які виконані по нових методиках.

Таблиця 6.1. Деякі фізичні властивості промислового активного вугілля.

Параметр	Тип вугілля						
	Отриманий з кокосової шкаралупи				Екструдований з торфу, марка «Норіт»		
Розмір, мм	1,2×2,4	1,2×2,4	1,7×3,4	1,7×3,4	1,5	1,5	1,5
Щільність, г/см ³	0,49	0,49	0,48	0,47	0,50	0,49	0,51
Питома концентрація пір, см/г:							
мікропори (<2 нм)	0,41	0,43	0,34	0,36	0,34	0,33	0,35
мезопори (2...50 нм)	0,04	0,06	0,03	0,06	0,04	0,05	0,04
«Попередні» втрати, %	35	32	10	14	1	2	1
Втрати стиранням, %	44	42	35	43	23	22	24
Абразивний індекс	14	14	11	13	2,9	3,2	3,5

Метод сухого стирання, спеціально розроблено для золотовитягувальних підприємств, що використовують безфільтраційний процес. Відповідно до цього методу, вугілля спочатку поміщають в ємність з мішалкою і обробляють водою протягом заданого часу. Суміш потім пропускають через сито, підрешітний продукт викидають, а надрешітний висушують і зважують, визначаючи втрати (у табл. 6.1 ці втрати позначено як попередні). У другій стадії випробувань вугілля стирають в умовах модельної системи, що імітує реальний пульповий процес, і знову відокремлюють від дрібноти (у табл. 6.1 цей вигляд позначено як втрати стиранням). Дані в таблиці отримані при віднесенні кількості відповідних втрат до кількості початкового вугілля. При набутті значень абразивного індексу використана методика фірми "Норіт"(Нідерланди). Відповідно до цієї методики сухе активне вугілля поміщають в горизонтально розташований перфорований млин барабанного типу. При обертанні млина вугілля стирається, дрібні частинки проходять через перфо-

рацію, збираються і зважуються. Абразивний індекс визначається як кількість дрібних частинок, що утворилися за певний час (в даному випадку мг/мін). Таблиця ілюструє, по-перше, основний внесок в процес сорбції в структурі активного вугілля мікропор і, по-друге, вищу механічну міцність формованого вугілля. Разом з тим, вартість формованого вугілля в 1,5...2,0 рази вище, ніж вугілля зернистого типу.

6.2 Теорія сорбції на активному вугіллі

Вже на початку XX ст. наголошувалося, що при контакті з вугіллям має місце, разом з відновленням золота, його адсорбція з ціаністих розчинів. Це підтверджувалося відповідністю розподілу золота між фазами рівнянню адсорбційної ізотерми Фрейндліха (рис.6.5).

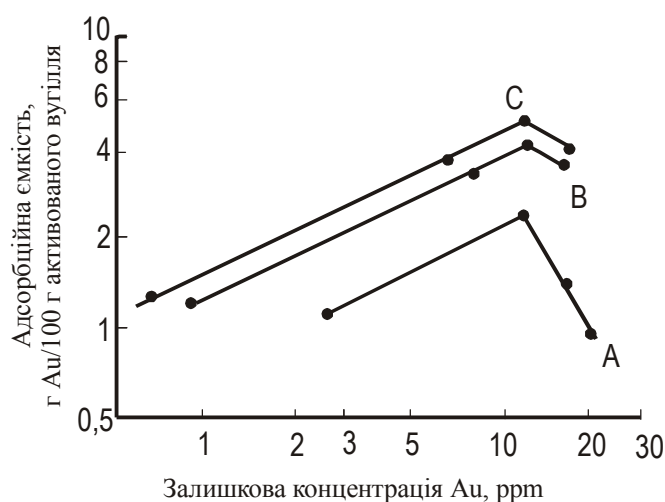
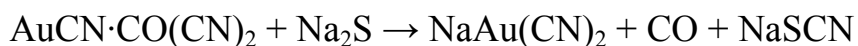


Рисунок 6.5 – Ізотерма Фрейндліха для адсорбції $\text{Au}(\text{CN})_2$ на активному вугіллі А, В і С;

Оскільки це рівняння добре "працює" в широкому діапазоні концентрацій, його в даний час використовують для оцінки і порівняння властивостей вугілля як міжнародний стандарт. Розглянемо деякі теорії адсорбції ціаністих з'єднань золота на активному вугіллі в порядку черговості їх появи.

У 1915 р. Фельдман припустив, що процес сорбції золота чисто хімічний. Оскільки вугілля містить молекули CO , то при сорбції утворюються карбоніли типу $\text{AuCN} \cdot \text{CO}(\text{CN})_2$. При десорбції, на-

приклад, сірчистим натрієм золото переходить в розчин, а групи СО залишаються на поверхні вугілля у вигляді, що конденсує:



У 1926 р. Гросс і Скотт встановили, що при витягуванні золота на вугіллі спостерігалось накопичення кальцію, а в розчині - бікарбонат-іонів. У основі теорії лежало припущення, що на першому етапі відбувається фізична адсорбція іонів Ca^{2+} вугіллям, в результаті його поверхня стає позитивною. Це визначає протікання другого етапу - електростатичної взаємодії з ціан-іонами.

Гартен, Вейс (1957 р.) виходили з того, що вугілля містять карбонільні циклічні з'єднання, які, окислюючись киснем, набувають позитивного заряду і сорбують ціаністий комплекс золота. Значення міжплощинної відстані (d_{002}) в кристалітній частині вуглецевої речовини, яке визначено методом рентгенівської дифрактометрії, склало 0,336 нм, тобто як у графіту. Відомо також, що при обробці окислювачами в рідкій фазі різного вугілля, що має аніонообмінні властивості, утворюються поліфункціональні катіонообмінники. Описано отримання таких катіонітів окисненням активного вугілля азотною кислотою, а також сірчаною кислотою обробкою кам'яного вугілля і будь-яких обвуглених органічних матеріалів. З підвищенням температури окислення вугілля азотною кислотою росте обмінна ємність катіонообмінника, причому найбільша ємність відмічена при кип'яченні вугілля з кислотою протягом 2 годин. Додатковим підтвердженням приведеним міркуванням є використання хлоринації для зупинки сорбційної активності реакційної вуглецевої речовини (РВР) на фабриці Карлін. В результаті окислення хлором у водному розчині поверхня РВР модифікується і перестає сорбувати золото з ціаністих розчинів. Разом з тим, відмічено, що окислене активне вугілля проявляє деяку здатність сорбувати прості і комплексні аніони металів за рахунок часткового збереження відповідних функціональних груп.

У зв'язку з викладеним ясно, що при фракціонуванні РВР більше виправдана методика, відповідно до якої отримують кероген механічним збагаченням і нетривалою обробкою мінеральними ки-

слотами, які збеззолують, але слабо окисляють РВР. Як відомо, активне вугілля містить фракцію з впорядкованою структурою (графітоподібні кристаліти) і аморфну фракцію. Відстань між шарами, з яких складаються кристаліти, більше, ніж у графіту (0,335 нм) і складають величину до 0,365 нм. Із зростанням температури активації з вугілля поступово віддаляються поверхневі кисневі з'єднання (поверхневі оксиди), що визначають полярні властивості вуглецевої поверхні і її адсорбційну здатність. У зв'язку з викладеним можливо провести оцінку аналогічних характеристик РВР. Сорбційна активність РВР була визначена по кількості вільних радикалів і ступеня впорядкованості структури в керогені, а також за вмістом поверхневих кисневих з'єднань. Як критерій, що характеризує активність кисневих з'єднань, вибрана кількість асфальтогенових кислот - найбільш реакційноздатних по відношенню до ціаністого комплексу золота. У табл. 6.2 наведено зміна сорбційної ємності вуглецевмісних матеріалів.

Таблиця 6.2 – Зміна сорбційної ємності вуглецевмісних матеріалів по золоту залежно від складу і структури вуглецевої речовини

Початковий матеріал	№ проби	C _{орг} , %	a	АК	КПЦ	d ₀₀₂	b
Гірська порода	1	1,56	105,8	74,4	0,357·10 ¹⁷	0,36	98,0
	2	2,59	67,3	68,1	0,098·10 ¹⁷	—	—
	3	1,37	54,7	62,9	0,085·10 ¹⁷	0,35	87,5
	4	1,53	47,0	56,4	0,028·10 ¹⁷	0,346	-
	5	1,63	41,6	47,7	0	0,339...0,34	31,5
Руда	7	2,14	17,2	84,4	—	—	—
	8	1,7	13,1	51,4	—	—	—
	9	1,3	8,6	38,6	—	—	—

Примітка: а - сорбційна ємність початкового матеріалу на 1%вуглецю в ньому, г/т; АК - кількість асфальтогенових кислот в кисневих структурах бітумоїда С, %, d₀₀₂ - міжплощинна відстань в керогені, нм; КПЦ - кількість парамагнітних центрів в 1г керогену; b - вміст кислої фракції в керогені, %.

Як видно з табл. 6.2, із збільшенням ступеня перетвореності РВР (від першого до п'ятого і від сьомого до дев'ятого зразків) падає сорбційна ємність по золоту, зменшується вміст кисневих груп, що входять до складу асфальтогенових кислот, і вільних радикалів

(кількість парамагнітних центрів); в той же час ступінь впорядкованості атомів вуглецю росте, наближаючись до характеристик графіту. На підставі цих даних можна стверджувати, що, подібно до активованого вугілля, РВР містять фракцію з впорядкованою структурою (графітоподібні кристаліти) і аморфну фракцію, причому падіння сорбційної здатності по відношенню до ціаніду золота пропорційно зменшенню міжплощинної відстані в кристалітах, кількості ненасичених хімічних зв'язків і концентрації поверхневих кисневих з'єднань.

Відомо, що поверхневі оксиди, що містяться в активному вугіллі, при контакті з водою можуть давати кислу або основну реакції, причому кислі оксиди, характерні для низькотемпературного L-вугілля, додають активному вугіллю гідрофільні властивості.

При окисленні активного вугілля киснем повітря помітно, що утворення кислих поверхневих оксидів починається при температурі біля 573 К і досягає максимуму при 673...723 К. При подальшому підвищенні температури кількість кислих оксидів різко зменшується і при 1073...1123 К стає малим. Аналогічно виявляються властивості РВР: із збільшенням ступеня перетвореності знижується вихід кислої фракції керогену (від 98 до 31,5 %). Дані, що характеризують кислотно-основні властивості поверхні активного вугілля, приведені в табл.6.3.

Таблиця 6.3 – Деякі характеристики вугілля: низькотемпературне (L-вугілля) і високотемпературне (H-вугілля).

Показники	L-вугілля		H-вугілля	
	673 К	823 К	923 К	1073 К
Питома поверхня, м ² /г (визначена методом БЕТ)	40	400	320	480
pH водної суспензії	4,5	6,8	6,7	9,0
Адсорбція, μ, екв/г:				
NaOH	340	159	158	23
HCl	39	155	169	265

На рис. 6.6 показано вплив вмісту асфальтогенових кислот в бітумоїді, що характеризує ступінь перетвореності РВР, на сорбційну активність вуглецевої речовини.

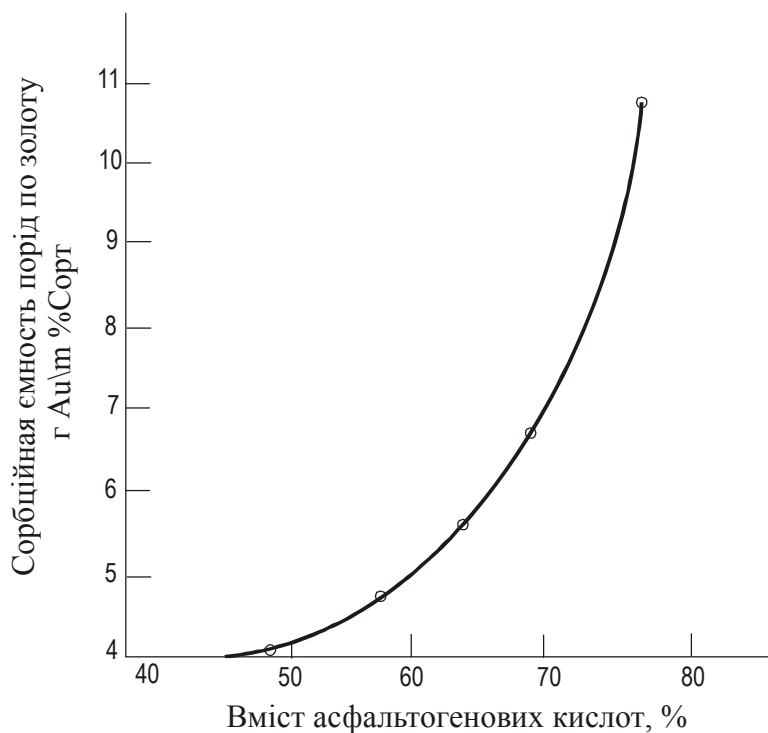
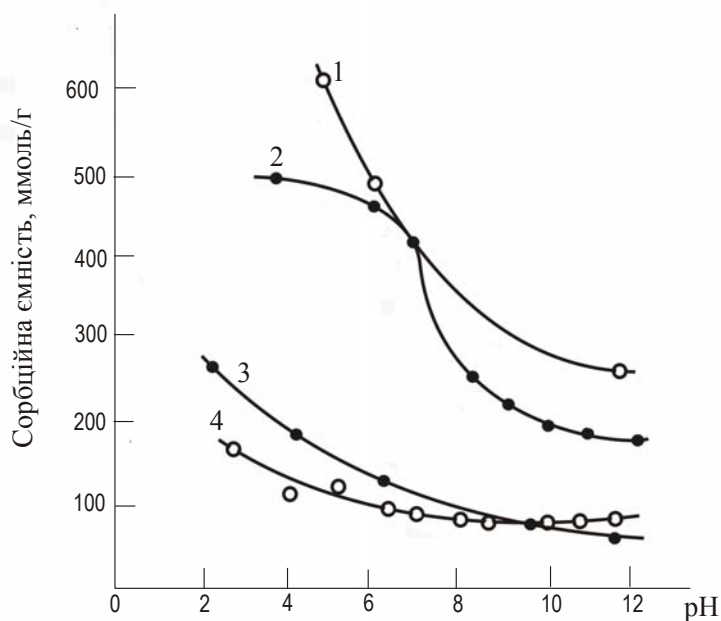


Рисунок 6.6— Залежність сорбційної ємності порід з РВР по золоту від вмісту асфальтогенових кислот (АК) в загальній кількості кисневих структур в бітумоїді

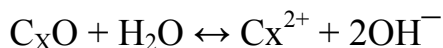
За допомогою послідовного титрування вдалося визначити на поверхні активного вугілля функціональні групи різної кислотності - карбоксильні, карбонільні, гідроксильні лактонового і фенолового типу. З використанням полярографії і відбивної УФ-спектроскопії на поверхні активного вугілля виявлена присутність дикарбонових, хінонових, карбонільних, карбоксильних і лактонових груп. Джерелом інформації про склад поверхневих кисневмісних груп на керогені є дані, отримані при вивченні УФ- і ІК-спектрів його спиртно-лужних фракцій, причому досліджені кислотно-основні перетворення отриманих екстрактів. Зроблено висновок, що кероген РВР містить ароматичні цикли з великим числом заміщених атомів водню. Заступниками є різні кисневі угруповання - карбонільні, хінонові, карбоксильні, гідроксильні та ін., тобто ті ж, що і на поверхні активного вугілля. Дані про заряд поверхні РВР суперечливі. Є точка зору, що поверхня РВР має позитивний заряд, який збільшується при зменшенні рН, що повинно підсилювати сорбцію аніону диціанаурату. Підставою для цього затвердження послужили дані, приведені на рис. 6.7(криві 1, 3).



1, 3 – кероген і вуглиста порода; 2 – активне вугілля з шкаралупи кокоса: розмір частинок 0,6х1,4 мм, питома поверхня 1150...1250 м²/г, переважаючий діаметр пір 18...20 Å; 4 – нерозчинний залишок фракціонування РВР

Рисунок 6.7– Сорбційна ємність за золотом (Γ_{Au}) активного вугілля (2) і РВР (1, 3, 4), залежно від рН

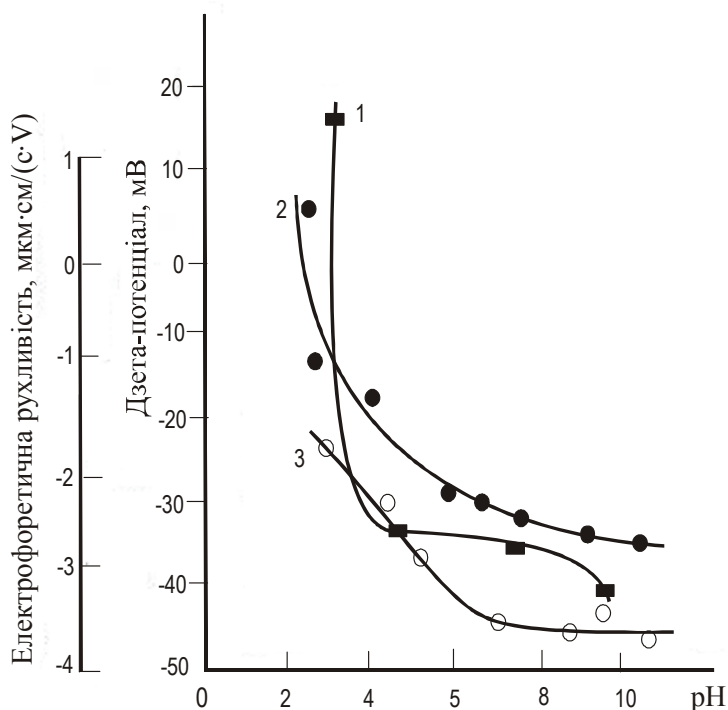
На рис.6.7 також наведено результати, що отримано іншими дослідниками при вивченні сорбції диціанаурату РВР (крива 4) і активним вугіллям (крива 2). Аналогічний характер цих залежностей безперечний, проте тлумачать дані по-різному. У разі активного вугілля збільшення рівноважної концентрації золота у вугіллі при зменшенні рН пояснюється зміною концентрації активних центрів на поверхні. Виникнення позитивного заряду поверхні вугілля пояснене реакцією:



При високих значеннях рН реакція зрушена вліво (зменшення позитивного заряду), а при низьких значеннях - вправо (збільшення позитивного заряду). Для оцінки величини заряду були проведені вимірювання дзета-потенціалу¹ поверхні вугілля при його контакті з деіонізованою водою. Експерименти показали, що при збільшен-

¹ Дзета-потенціал - позначає потенціал подвійного електричного шару. Поняття ввів німецький фізик, математик, фізіолог і психолог Герман Людвіг Фердинанд Гельмгольц (Helmholtz Hermann Ludwig Ferdinand, 1821-1894).

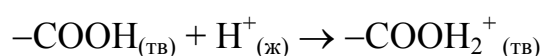
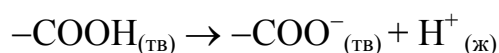
ні рН від 2 до 9 потенціал змінювався від +17 до –42 мВ (рис. 6.7, крива 1). На рис. 6.8 приведені також дані про зміну електрофоретичної рухливості на поверхні вуглецьвмісної руди і активного вуглецю, що отриманого фракціонуванням РВР.



1 – активне вугілля з шкарлупи кокосу; вимірювання проведені на дзетаметрі моделі "Simpson 3326", (за даними вимірювання дзета-потенціалу і РВР); 2, 3 – вуглецьвмісна руда і нерозчинний залишок фракціонування РВР. Визначалася електрофоретична рухливість KNO_3 , концентрація 10^{-3} моль/дм³, (за даними вимірювання електрофоретичній рухливості)

Рисунок 6.8 – Оцінка заряду поверхні активного вугілля:

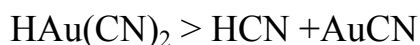
На основі цих даних був запропонований механізм сорбції, відповідно до якого аніон диціанаурату взаємодіє з негативно зарядженою поверхнею РВР. При цьому прийнято, що поверхневий заряд вуглецю є результатом здатності функціональних груп (зокрема карбоксильних) до кислотно-основних реакцій:



Разом з тим, початкова вуглецьвмісна руда у вказаних експериментах (рис. 6.8, крива 2) містила більше 50 % кварцу, що, ймовірно, і визначало негативний заряд твердої поверхні у водній су-

спензії. Крім того, встановлено, що вказані методи у ряді випадків не можуть характеризувати повний заряд поверхні тому, що при зміні знаку заряду по енціалу поверхневий заряд зберігає свій знак, при цьому його абсолютна величина може навіть збільшитися.

Величини сорбційної ємності РВР і активного вугілля, отримані в кислій області, викликають сумніви. Оскільки баланс розподілу золота між фазами у вказаних експериментах визначався за його аналізом у водній фазі до і після контакту з сорбентами, то на результати визначення могла істотно вплинути реакція:



Істотність правильного методичного підходу до вивчення РВР добре видно при оцінці досліджень, присвячених визначенню впливу температури на сорбцію золота з ціаністих розчинів. При вивченні сорбції золота вуглистим концентратом, що не піддавався фракціонуванню, визначено, що адсорбція не залежить від температури; в результаті зроблено вивід, що процес має фізичний характер, який визначається дисперсійною взаємодією.

У іншій роботі встановлена пряма пропорційна залежність між величиною сорбції золота вуглецевою речовиною і підвищенням температури; в результаті відмічено, що в порівнянні з активним вугіллям у разі РВР грає значнішу роль хімічна взаємодія, яка обумовлена наявністю в руді гумінової кислоти. Інші дослідники, що використовують фракціоновані РВР, встановили відсутність в них гумінових кислот і уклали, що істотну роль в сорбції золота грають хімічні взаємодії, а механізм сорбції на активному вугіллі і РВР різний. Ці дані підтверджують, по-перше, важливість оцінки РВР по ступеню перетворювання і, по-друге, показують необхідність проведення порівняння РВР з активним вугіллям, яке відповідає РВР по структурі поверхні. Очевидно, що високотемпературне вугілля, що активоване водяною парою і має чисту вуглецеву поверхню, є невдалим об'єктом для порівняння із слабкоперетворюваними РВР. Це зауваження стосується і температурних залежностей, що обговорено раніше, які у низькотемпературного активного вугілля можуть мати інший характер. Слід також відзначити, що високотем-

пературне вугілля володіє високою відновною здатністю по відношенню до комплексних і простих іонів золота, що зазвичай не враховують розроблені моделі сорбції. Можна підкреслити і необхідність проведення порівняльних експериментів при одній і тій же іонній силі розчину, що грає важливу роль при сорбції диціанаурату активним вугіллям. При порівнянні властивостей РВР і активного вугілля необхідно враховувати і інші відмінності:

1. Якщо склад РВР в результаті збільшення ступеня перетворювання лише наближається до структури графіту, то високотемпературне активне вугілля має чисту вуглецеву поверхню, тобто є останнім членом ряду перетворювання. Це видно з результатів дослідів по впливу температури на сорбційну активність РВР. У міру зростання ступеня перетворювання різниця у величинах сорбції золота на РВР при підвищенні температури повільно зменшується і у разі активного вугілля відбувається інверсія - величина сорбції падає.

2. В порівнянні з активним вугіллям РВР мають значно менший розмір - від тисячних доль мікрона до декількох мікрон. Це визначає менший вплив порової структури сорбенту на процес сорбції золота і більше - зовнішній поверхні РВР. Якщо прийняти, що у разі РВР хімічний тип взаємодії грає головну роль, стає зрозумілим, що висока сорбційна здатність РВР визначається розвиненою зовнішньою поверхнею. Таким чином, слід чекати, що у разі РВР внесок фізичної і хімічної адсорбції зміщено на користь хемосорбції, а у разі активного вугілля - навпаки. Зокрема показано, що при підвищенні температури від 298 до 353 К ємність активного вугілля по золоту зменшилася в 3 рази, а швидкість поглинання збільшилася в 2 рази. Це указує на падіння концентрації золота у вугіллі, яке обумовлено фізичною взаємодією, і на зростання взаємодій, що визначається хімічними зв'язками. Оскільки баланс цих типів взаємодій у активного вугілля зміщено на користь фізичної сорбції, сумарним результатом є падіння ємності.

3. Гідрофільність твердої поверхні у вказаному вище ряду знижуватиметься у міру зростання ступеня перетворювання за рахунок зменшення кількості кислих поверхневих оксидів. Так, показано, що при переході від деревинного до активованого вугілля співвідношення Q_v/Q_y (де Q_v - теплота змочування водою; Q_y - теплота змочування вуглеводневою рідиною) змінюється від 2,1 до 0,34, тобто гідрофільність істотно зменшується.

Підвищення температури також може змінити гідрофільність поверхні. Показано, що краєвий кут при змочуванні графіту водою в інтервалі температур від 293 до 373 К може збільшитися на 5 град., тобто змочування погіршується. Викладене дозволяє укласти, що для виводів про механізм сорбції диціанаурату розсіяною вуглецевою речовиною тих, що існують в даний час даних, недостат-

ньо. Для підтвердження цього висновку можна послатися на дослідження, у висновках якого затверджується, що в процесі сорбції золота РВР беруть участь обидва типи поверхневих кисневих груп - кислі і основні. Цей висновок зроблено на основі дії на поверхню РВР окислювачів (HNO_3 , KMnO_4) і відновника ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), в результаті сорбційна ємність РВР знижувалася на 30...60 %. Враховуючи викладене вище, можна припустити, що обробка сильними окислювачами знижувала аніонообмінну здатність природного сорбенту, а обробка відновником знижувала концентрацію поверхневих оксидів, тобто зменшувала гідрофільність поверхні; у зв'язку з цим питання про участь всіх кисневих поверхневих груп в сорбції диціанаурату залишається відкритим. Для з'ясування природи сорбції диціанаурату РВР можна рекомендувати наступні напрями досліджень:

- ІК-спектрометричне вивчення поверхні РВР, що містить іон диціанаурату, для визначення складу груп, що беруть участь в сорбції золота;
- кількісне визначення внеску фізичної і хімічної адсорбції в процес поглинання золота РВР. При оцінці ролі цих типів взаємодії може допомогти та обставина, що у разі іонів, що хімічно пов'язані з поверхнею і вносять внесок до поверхневого заряду, ізотерми адсорбції зазвичай близькі з кривими напівлогарифмічного типу, крім того, при фізичній адсорбції спостерігається позитивний тепловий ефект, приблизно рівний теплоті конденсації (тобто декільким кДж/моль). Теплота реакції в процесах хемосорбції стосовно даних об'єктів складає зазвичай 10...60 кДж/моль;
- вивчення кінетики процесу сорбції золота РВР, тобто визначення залежності швидкості сорбції від температури і інтенсивності перемішування для ряду зразків РВР різного ступеня перетворювання. Ці експерименти, ймовірно, можуть встановити режим протікання процесу сорбції (дифузійний, кінетичний або змішаний) і виявити технологічні чинники, за допомогою яких можна впливати на швидкість поглинання золота РВР;
- проведення експериментального порівняння властивостей РВР з низькотемпературним активним вугіллям.

6.3. Практика сорбції золота активним вугіллям

Широке впровадження на зарубіжних підприємствах методу сорбції золота і срібла активованим вугіллям вважається одним з головних досягнень в розвитку гідрометалургії цих металів за останні роки. У вугільносорбційному процесі застосовують активне вугілля з розміром частинок 1...3 мм, іноді - 0,5мм. Сировиною для

їх приготування є шкаралупа кокосових горіхів, вугілля можуть бути також отримані синтетичним шляхом у вигляді порошків, гранул або частинок циліндричної форми (після екструдювання). Активне вугілля має питому поверхню до $1000 \text{ м}^2/\text{г}$, з їх допомогою можна проводити сорбцію з розчинів, що містять до $30 \text{ г}/\text{дм}^3$ золота, а скидні розчини містять всього $6 \cdot 10^{-6} \text{ г}/\text{дм}^3$ золота. Застосовують три модифікації вугільносорбційного процесу:

- витягування золота і срібла з пульп, отриманих на окремій стадії ціанування, попередній сорбції (CIP-процес);
- сорбційне вилуговування золота і срібла, в цьому випадку процеси ціанування і сорбції поєднуються (CIL-процес);
- сорбція благородних металів з освітлених або напівосвітлених розчинів (CIS-процес).

Кожна з цих схем включає чотири основні операції: адсорбцію розчинених металів, десорбцію (елювання) з отриманням концентрованих розчинів (елюатів), витягування металів з елюатів електролізом, регенерацію (реактивацію) вугілля. Підкреслені наступні переваги методу вугільносорбційної технології в порівнянні з цементацією золота цинком:

- 1) у ряді випадків немає необхідності в операціях розділення твердого і рідкого (це дозволяє скоротити капітальні і експлуатаційні витрати відповідно на 50 і 33 %);
- 2) забезпечуються вище витягування золота і можливість переробки бідних руд;
- 3) процес сорбції вугіллям менше чутливий до домішок, які заважають в рідкій фазі, що дозволяє досягати високих показників при переробці складних руд;
- 4) рідка фаза скидної пульпи менше концентрована по ціаніду і не містить солей цинку, (завдяки чому полегшується вирішення проблеми захисту навколишнього середовища);
- 5) кінцевий золотовмісний продукт сорбційної технології має вищу чистоту (завдяки чому скорочуються втрати металу і витрати при афінажі).

На рис. 6.9 показана принципова схема вугільносорбційної технології переробки руд благородних металів. В даний час для елювання золота з активного вугілля за кордоном використовують спосіб Задра, спиртну обробку, автоклавний спосіб і так званий англо-американський процес, що розроблено в ПАР. Процес Задра, вперше використано на фабриці "Хоумстейк" (США), проводять в замкнутому циклі з електролізом в умові атмосферного тис-

ку протягом 24...60 год., золото елюють розчином, що містить 0,1 % NaCN і 1 % NaOH при температурі 358...368 K

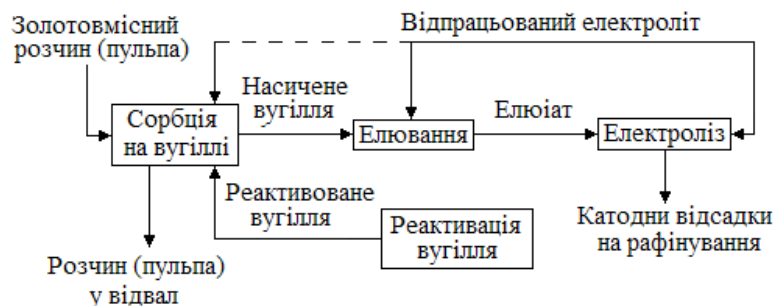


Рисунок 6.9 – Схема вугільносорбційного процесу

. Процес відрізняється простотою, експлуатаційні і капітальні витрати відносно низькі, що важливо для фабрик малої продуктивності. Основний недолік процесу - тривалість, що створює труднощі щодо його застосування на великомасштабних виробництвах. "Спиртний" процес елюювання золота, який розроблено в США і є удосконаленням процесу Задра. До складу елюючого розчину, крім ціаніду натрію і луги, вводять 20 % спирту, що дозволяє скоротити час обробки до 5...6 год. (температура процесу 353 K). Істотними недоліками системи є підвищені вогнебезпечність і вищі експлуатаційні витрати за рахунок втрат спирту випаровуванням. Процес здійснюють в замкнутому циклі з електролізом.

Автоклавний спосіб елюювання золота, що також розроблено в США, передбачає обробку вугілля протягом 2...6 год. розчином, що містить 0,1 % NaCN і 1 % NaOH при 433 K і тиску 350 кПа. В результаті використання цього способу відмічено зменшення витрат реагентів і кількості устаткування. Недоліками способу є висока вартість і необхідність охолодження розчинів після елюювання.

AARL-спосіб, що розроблено в ПАР, відрізняється операцією попереднього кондиціонування насиченого вугілля протягом 0,5...1 год. розчином, що містить 5 % NaOH і 1 % NaCN (із розрахунку: половина об'єму елюента на один об'єм вугілля). Після кондиціонування проводять елюювання золота гарячою (383K) водою під тиском 50...100 кПа; при цьому на один об'єм вугілля витрачають п'ять об'ємів води. Загальний час процесу складає 9 год., його проводять

у відкритому циклі.

Апарати колонного типу, які використовуються для елюювання золота і срібла з активованого вугілля, мають відношення висоти до діаметру (6...10):1; як конструкційний матеріал колон застосовують нержавіючу сталь, маловуглецеву сталь без додаткового захисту або гумовану.

На невеликих установках вигідно проводити десорбцію за атмосферним тиском. Це пов'язано з меншими капітальними і експлуатаційними витратами. Час десорбції в цих умовах складає від 48 год. в умовах фабрики "Хоумстейк" (США) до 72 год. на інших виробництвах. На установках, які обробляють великі кількості вугілля з високим вмістом золота і срібла, вигідно проводити десорбцію під тиском, що скорочує час обробки в 4...10 разів. Деякі закордонні підприємства витримують наступні умови процесу десорбції: температура 393...403 К, тиск 510...520 кПа, тривалість 6...8 год.

Запропоновано проводити елюювання ацетоном, ацетонітрилом, етанолом і іншими органічними розчинниками. Кращі результати отримані при використанні ацетонітрилу, 40 % водяний розчин якого з добавкою 50 г/дм³ NaCN при контакті з вугіллям протягом доби при температурі 298 К елює до 95 % золота. Відмічено, що цей елюент легко відділяється, мало впливає на швидкість сорбції золота і його осадження з елюату електролізом.

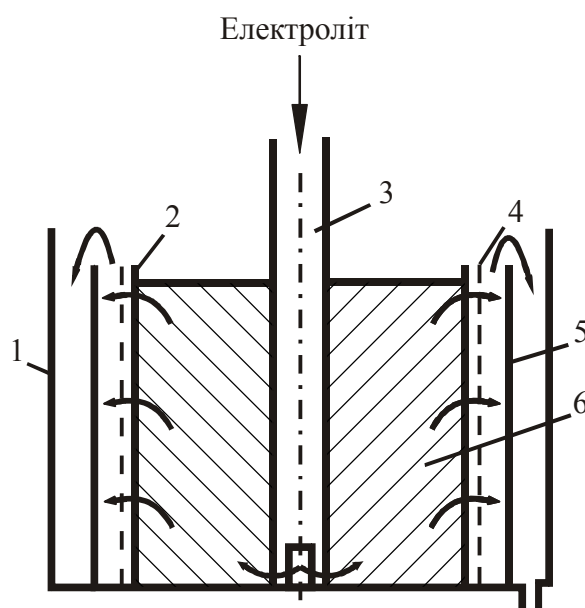
Фірмою "Мікро Рісеч" (Австралія) випробувано в напівпромисловому масштабі спосіб елюювання, відповідно до якого насичене золотом вугілля завантажують в колону, над якою встановлено дистилятор. Скрізь вугілля заздалегідь просочують 0,5 об'єму розчину, що містить 5 % NaCN і 1 % NaOH, Потім додають 0,5 об'єму чистого метанолу і завантаження вугілля в колоні зрошують пароподібним і рідким метанолом при 338...353 К протягом 6...12 год. На завершальному етапі установку перемикають на дистиляційний режим і метанол відгоняють з елюату і вугілля для конденсації і подальшого повторного використання. Водний елюат зазвичай містить 5...20 г/дм³ золота. При обробці низькосортного вугілля, що містить 1,5 кг/т золота, отримано елюат, в якому концентрація золота складала 3,5 г/дм³ (витягування 82...95 % за 4,5...6,5 год.). При об-

робці високосортного вугілля (отриманого з шкаралупи кокосових горіхів), що містить 8,7 кг/т золота, десорбція завершувалася за 2...4 год., витягування золота в елюат склало 96 %. Враховуючі високу концентрацію в елюаті, частина золота кристалізувалася. Вугілля в цьому випадку не потребує реактивації і може відразу повертатися на сорбцію. При електролізі концентрованих за золотом елюатів запропоновано осаджувати золото на срібній фользі для відправки безпосередньо на монетний двір. При обробці метанолом вугілля, що містить 4 кг/т золота, питомі витрати на тепло і реагент склали 150...180 дол. на 1кг золота.

Після десорбції проводять реактивацію вугілля, що полягає в термообробці при 900К протягом 15...30 хвилин в роторній обпалювальній печі. Після цього, вугілля промивають і просіюють на ситі з ячеей 0,84 мм для відділення дрібниці і поверхневих забруднень принаймні за 12 год. до повторного використання. Реактивація дозволяє відділити різні складові вугілля, такі як органічні масла і карбонати, які механічно закріплюються або адсорбуються на поверхні вугілля, що зменшує кількість активних сорбційних центрів. Охолодження вугілля після термічної реактивації може бути здійснене гарту (швидким охолодженням) у воді або на повітрі. Дослідженнями фірми "Хоумстейк Гоулд Майнінг" (США) показано, що охолодження вугілля на повітрі переважніше, оскільки при цьому сорбційна активність вугілля вище. Охолодження можна проводити або вмонтовуючи спеціальну секцію в печі, що обертається, або розвантажуючи вугілля з печі в бункер.

З елюатів золото за кордоном витягують електролізом (частіше) або осадженням цинковим пилом. При електролітичному виділенні золота у якості катоду використовують путанку з тонкого дроту - сталеву "вату", що забезпечує велику поверхню осадження. Після закінчення процесу сталеву "вату" плавлять з флюсами, отримуючи злитки золота. У Австралії практикують попередню солянокислу обробку катодної вати, що зменшує витрату флюсів при плавлі. При виділенні золота з сорбційних елюатів використовують електролізери різної конструкції. Електролізер Задра містить три циліндричні контейнери, які розташовано концентрично (рис. 6.10). Внутрішній перфорований контейнер використовується як катодне

відділення, в якому розміщені приймальна труба для початкового розчину, струмоприймач і сталева вата. Електроліт поступає у верхню частину приймальної труби і розподіляється в нижній частині, потім проходить через шар сталевої вати, анодну сітку і "переливний" контейнер, потрапляючи в зовнішній контейнер. Відпрацьований електроліт повертають на стадію елюювання. Конструкції такого типу використовують, зокрема, на фабриці "Хоумстейк" (США), набираючи їх серіями.



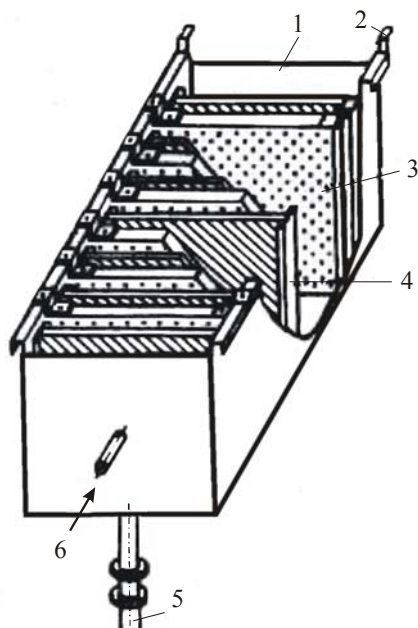
1 – зовнішній контейнер; 2 – внутрішній перфорований контейнер для катоду; 3 – завантажувальна труба з розділювачом; 4 – анод із сталевої сітки;

Рисунок 6.10 – Електролізер циркуляційного типу

Різновидом конструкцій Задра є електролізер, розроблений в ПАР і такий, що містить сталевий анод, катіонообмінну мембрану і катод (сталева вата), який виконано у формі підкладки. Мембрана розділяє анодний і катодний простори, концентрований лужний розчин циркулює через анодну камеру, а початковий електроліт - через катодну. Фірма "Мінтек" (ПАР) розробила конструкцію електролізера, що дозволяє витягувати золото з комірки без видалення катодного матеріалу. Електролізер типу "Сендвіч" містить катод - нерухомий шар графітових гранул (розмір 5...10 мм), відокремлено від двох анодних камер листовими катіонообмінними мембранами. Через анодні камери циркулює розчин гідрооксиду натрію, а золотовмісний електроліт протискується скрізь катод, в

результаті золото осідає на графітових гранулах. Після насичення графітового шару золотом відпрацьований електроліт зливають і через шар починає циркулювати розчин, що містить гідроксид і ціанід калію. Знаки зарядів електродів комірки при цьому міняються і золото анодно розчиняється з поверхні гранул. Розчин потім направляють у ванну золочення, де золото осідає на титанових листах, утворюючи фольгу, яку здирають і плавлять на злитки із вмістом благородних металів понад 99 %.

Разом з тим в електролізері цього типу час від часу поверхня графіту пасивується при анодному розчиненні і виникає необхідність виводити графіт і плавити його для витягування золота. У зв'язку з цим фірма «Мінтек» модифікувала конструкцію електролизера, використавши як катодний матеріал сталеву вату і надавши ванні прямокутну форму (рис. 6.11).



1 – верхній злив; 2 – струмопровідна шина; 3 – катод; 4 – анод; 5 – клапан зливу; 6 – отвір для подачі розчину.

Рисунок 6.11 – Ванна конструкції "МІ Інтек"

У ванні поперемінно розташовані аноди із сталеві сітки і катоди. Всі електроди розміщені у перфорованих корзинах, які можна витягувати з ванни; електроліт рухається через ванну паралельно напрямку струму. В даний час комірки цього типу із задовільними результатами почали застосовувати на ряді південноафриканських заводів: "Вааль Рифі Іст", "Президент Бренд", "Бейса". На одній з

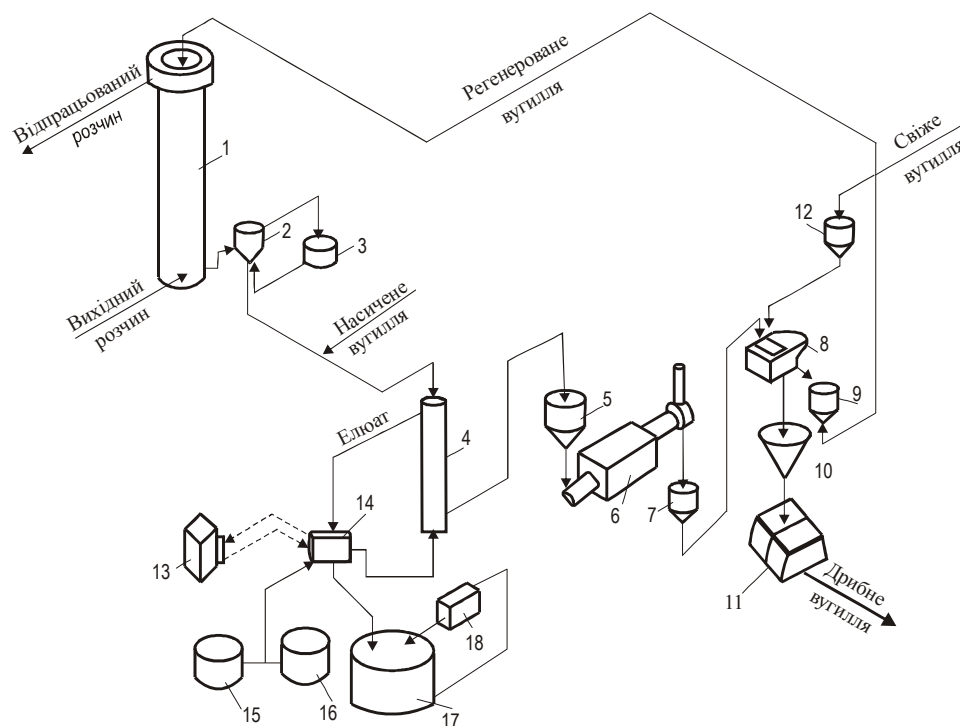
сорбційних установок (штат Невада, США) використовують прямокутні електролизери, що містять 8 катодів загальною площею 116 см^2 . Швидкість потоку циркулюючого електроліту $45,4 \text{ дм}^3/\text{хвил.}$ при початковій концентрації золота $0,5 \text{ г/дм}^3$, сила струму при електролізі 400 А .

Вважається за доцільне в деяких випадках замінювати електроліз в сорбційній схемі осадженням золота цинковим пилом. В процесі десорбції розчин деаерується і очищається від механічних домішок, що дозволяє виключати ці операції зі схеми осадження цинковим пилом. Оскільки збеззолочений розчин повертається на десорбцію, втрат золота з ним відбуватися не буде.

6.3.1 Сорбція золота і срібла із розчинів (CIC-процес)

Цей процес застосовують для витягування золота і срібла із зливів класифікаторів при проведенні безперервної протиточною декантації, переробки розчинів купчастого вилуговування, фільтратів, оборотних і маткових розчинів після осадження золота цинком.

Схема ланцюга апаратів в процесі CIC з використанням киплячого шару сорбенту і способу елюювання AARL приведена на рис. 6.12. Процес зазвичай ведуть, пропускаючи розчини через каскад, що складається з $3 \dots 5$ сорбційних колон, при цьому частіше використовують висхідний потік золотовмісних розчинів через шар вугілля при швидкості їх подачі, що забезпечує "кипіння" шару. На фабриці "Смоуки Велі" (США) золотовмісну руду дроблять, закладають в купу, проводять ціанування, після чого розчин, що містить $0,6 \dots 0,9 \text{ г/м}^3$ золота, проходить через каскад, що складається з п'яти реакторів відкритого типу діаметром 4 м і заввишки $2,7 \text{ м}$. У кожен реактор завантажують 4 т активного вугілля, що вироблено з шкаралупи кокосових горіхів, розмір частинок вугілля циліндричної форми $0,5 \times 1,4 \text{ мм}$, ємність вугілля по золоту $6,2 \text{ кг/т}$. Щодня з каскаду вивантажують близько тони вугілля, яке направляють на операції кондиціонування і елюювання. Активне вугілля при елююванні проходить через три реактори, десорбцію ведуть протягом 72 год. розчином, що містить $0,1 \text{ \% NaCN}$ і $1 \text{ \% NaOH}$, при температурі 358 К , елюат в результаті містить 62 г золота на 1 м^3 розчину.



1 – сорбційна колона; 2 – ємність для насиченого вугілля; 3 – ємність для кислоти; 4 – колона десорбції; 5 – ємність для вугілля після десорбції; 6 – піч; 7 – ємність для охолодження вугілля; 8 – грохот; 9 – ємність для регенованого вугілля; 10 – освітлюючий конус; 11 – фільтр; 12 – ємність для кондиціонування вугілля; 13 – паровий казан; 14 – теплообмінник; 15 – ємність для води; 16 – ємність для ціаніду; 17 – ємність для елюату; 18 – електролізер.

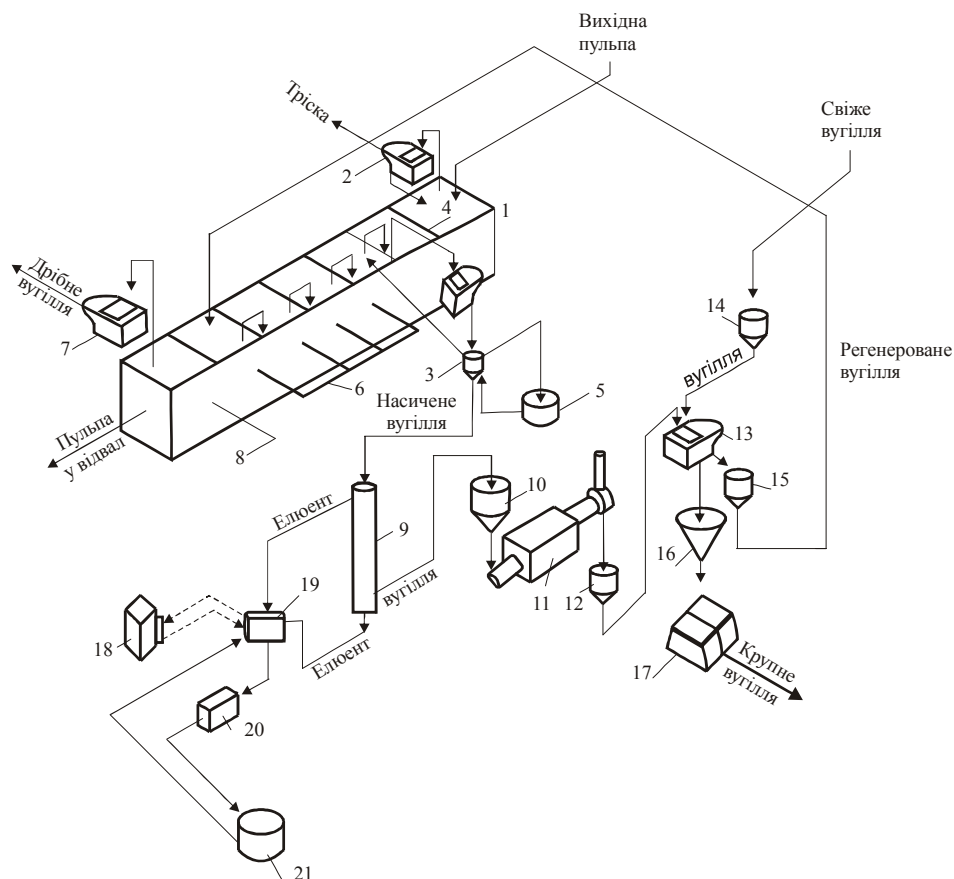
Рисунок 6.12 – Схема ланцюга апаратів СІС-процесу, яка включає сорбційну колону із зваженим шаром вугілля і відділення елюювання (по схемі процесу AARL)

Реактивацію вугілля ведуть у печі в нейтральній атмосфері, після чого вугілля охолоджують і послідовно обробляють 10 % розчином азотної кислоти (для розчинення осаду карбонату кальцію), водою і розчином гідроксиду натрію.

Електроліз золотовмісних елюатів ведуть в трьох електролізерах, в кожному з яких є три аноди з нержавіючої сталі і шість катодів. Кожен катод містить близько кілограма сталевих вати, катодна щільність струму рівна 44 А/м^2 . Кожного тижня із електролізерів витягують по два катоди, в кожному кілограмі сталевих вати міститься близько 10 кг золота. Після плавки вати в печі, що обігрівается газом, з додаванням флюсів (селітра, бура, кварц) отримують сплав Доре, що містить 65 % Au і 35 % Ag, та відправляється у вигляді злитків на афінаж.

6.3.2. Сорбція золота і срібла з пульп (CIP-процес)

Цей різновид вугільносорбційної технології використовується за кордоном для витягування золота і срібла найчастіше. Апаратурна схема CIP-процесу показана на рис. 6.13.



1 – буферна завантажувальна ємність; 2 – грохот для відділення дрібняку; 3 – ємність для насиченого вугілля; 4 – грохот для відділення насиченого вугілля; 5 – ємність для розчину кислоти; 6 – сорбційні контактори; 7 – контрольний грохот; 8 – ємність-накопичувач хвостової пульпи; 9 – колона десорбції; 10 – ємність для вугілля після десорбції; 11 – піч; 12 – ємність для охолодження вугілля; 13 – грохот; 14 – ємність для кондиціонування вугілля; 15 – ємність для вугілля, що регенеровано; 16 – висвітлювальний конус; 17 – фільтр; 18 – паровий казан; 19 – теплообмінник; 20 – електролізер; 21 – ємність для елюенту.

Рисунок 6.13 – Схема ланцюга апаратів CIP-процесу, що включає сорбційні контактори "Деві Мак Кі" і відділення елюювання (по схемі процесу Задра)

Як видно з рисунку, адсорбційний цикл в цьому випадку включає декілька агітаторів з механічним перемішуванням і безперервним протічечним рухом пульпи і вугілля. Перевагами CIP-процесу в порівнянні з процесами безперервної протічечної декантації і фільтрації з повторною репульпацією є:

1. можливість використання для переробки важкофільтруємих і погано згущуваних пульп;

2. менші капітальні і експлуатаційні витрати, що ускладнює процес СІР необхідністю попереднього грохочення пульпи перед операцією сорбції і "отруєння" вугілля в результаті контакту з органічними речовинами або за рахунок високих концентрацій кальцію в пульпі.

Наголошується, що для сорбції з пульп золота за допомогою вугілля можуть бути використані агітатори з механічним або повітряним перемішуванням, прості чани з пропелерними мішалками, агітатори "Пачука" і перемішуюча ємність з витягувальною трубою. Останній тип апарату споживає всього третину енергії, необхідної для роботи звичайних протитечійних апаратів, його особливістю є можливість контролю швидкості пульпи, що позитивно позначається на втратах вугілля за рахунок абразивного зносу. Зниження електровитрат при використанні апаратів з витягувальною трубою пояснюється тим, що завдяки спеціальним струмоспрямлювачам, пульпа в апараті переміщується без циркуляції. Останнім часом при здійсненні процесу СІР за кордоном відмічена тенденція до заміни агітаторів з повітряним перемішуванням на механічне, оскільки наявність значних кількостей повітря в об'ємі пульпи приводить до інтенсивного утворення карбонату кальцію на поверхні вугілля. Однією з останніх конструкцій агітаторів в ПАР з механічним перемішуванням є апарат з циркулятором, що має вертикальні прорізи. Його принциповою конструктивною відмінністю є розташування перемішуючого пристрою турбінного типу у верхній частині циркулятора. Це дозволяє понизити витрати енергії на перемішування, зменшити абразивний знос вугілля і забезпечити легкий запуск апарату після вимушеної зупинки. Відношення висоти цього агітатору до його діаметру рівне 2:1, вміст вугілля в пульпі може досягати 125 г/дм^3 , час перебування пульпи в агітаторові 10...12 хвил.

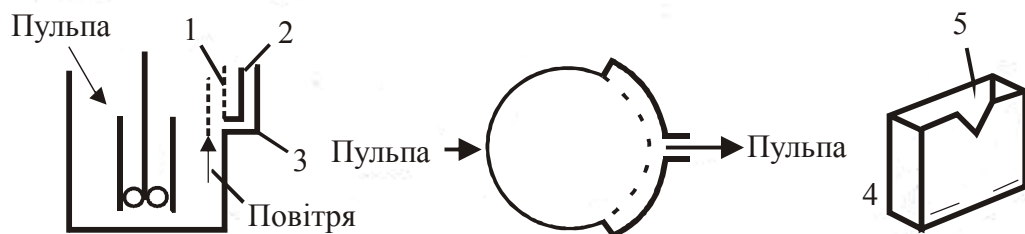
У раніших установках для сорбційного витягування золота з пульп вугілля з пульпою спільно розвантажувалися за допомогою аероліфту на виносні дренажі, в результаті пульпа проходила через дренаж і рухалася далі по каскаду, а вугілля затримувалося дренажем і поверталася в апарат. В даний час в ПАР частіше використовують агітатори з повітряним перемішуванням, в яких вугілля і

пульпа розвантажуються на стаціонарні периферичні дренажі, що виконані у вигляді жолоба, знаходяться у верхній частині кожного агітатору; в результаті вугілля повертається і просувається противотечійно потоку пульпи. Вугілля після насичення аероліфтом подається на дренажну сітку і прямує на десорбцію. У агітаторах пульпа зазвичай містить 40...45 % твердого. При вищій щільності пульпи вугілля починатиме осідати в пульпі. Для транспортування вугілля на фабриках, що використовують процеси СІР і СІЛ, застосовують насоси, ежектори, аероліфти. При розвантаженні вугілля в СІС-процесі, а також на операціях елюювання і регенерації, використовують транспортування за рахунок гравітаційних сил або гідравлічного тиску.

Однією з важливих проблем сорбційної технології є втрати золота унаслідок стирання вугілля. Втрати вугілля складають 45...200 г на 1т руди. З кожною тонною вугілля втрачається близько 0,7...0,85 кг золота. В даний час на ряду підприємств з метою зниження абразивних втрат вугілля вирішується питання про його попередню шліфовку перед подачею в сорбційні апарати. Також відмічено, що найкращими для транспортування вугілля є радіальні пластмасові трубопроводи з мінімальною кількістю клапанів і сполучних деталей. На підприємствах компанії "Пінсон Майнінг" (США) з метою зменшення втрат за рахунок стирання замість аероліфтів подача вугілля з пульпою здійснюється закритими відцентровими насосами.

Оптимальними умовами сорбційного процесу є: концентрація NaCN пульпи на одній стадії 1 год., крупність вугілля від $2,38 \times 1,19$ до $3,36 \times 1,68$ мм, вміст вугілля в пульпі 10...60 кг/м³, час знаходження вугілля в каскаді близько 60 год., число ступенів сорбції 4. Проте на підприємствах, що переробляють упорні руди, число стадій сорбції може досягати восьми, а час контакту пульпи в одній стадії – трьох годин. Пульпу, що ціановано перед сорбцією піддають грохоченню для виділення дрібняку і класу більше 0,6 мм. Останнім часом грохоти і дренажі на основі сталевих сіток замінюють унаслідок їх швидкого зносу на поліуретанові. Практика виробництв, що діють, показала, що при питомому навантаженні на си-

то, рівному 70 т/м^2 .на годину, і щільності пульпи 1 т/м^3 ,термін служби сталевोї сітки складає всього 3 тижні. На більшості підприємств для попередньої класифікації пульпи і відділення вугілля після сорбції використовують заглиблені дренажі типу "ЕРАС" конструкції фірми "Мінтек" (рис. 6.14). Дренажем є нерухоме сито, по обох сторонах якого знаходиться пульпа. По різні сторони сита підтримують такий перепад тиску, який дозволяє вести грохочення без забивання сита вугіллям або дрібняком. Барботує повітря так само сприяє виділенню дрібняку або вугіллю з поверхні сита. Пульпа, що містить 50 % твердої фракції (яку просіяно заздалегідь перед сорбцією через сито 0,6 мм), проходить через сито довжиною 1 м, з розміром комірок 0,8 мм, спущене в пульпу на глибину 0,5 м, із швидкістю $1 \text{ м}^3/\text{хвил.}$ Через просту повітродувку подається повітря з швидкістю також $1 \text{ м}^3/\text{хвил.}$ При установці чотирьох таких фільтрів на резервуарі для сорбції пропускна спроможність рівна 3000...4000 т/добу твердої фракції при відносній щільності пульпи $1,5 \text{ т/м}^3$ і вмісті вугілля в резервуарі 25 г/дм^3 .



1 – сито; 2 – стінка; 3 – жолоб виведення пульпи; 4 – блок фільтру ЕРАС; 5 – сито;
Рисунок 6.14 – Заглиблений дренаж

Результати попереднього грохочення пульпи на ситі 0,6мм конструкції "ЕРАС" в умовах заводу "Бейса" (ПАР) приведено в табл. 6.4. У ПАР в даний час на шести заводах щомісячно переробляють більше 1млн. т різних золотовмісних матеріалів методом СІР. Вважають, що капітальні витрати на будівництво крупного підприємства, яке використовує цю технологію, складають всього третину витрат підприємства такого ж масштабу, що застосовує осадження золота цинком.

Дані по розподілу різних елементів, сорбованих активним ву-

гіллям, по ступенях сорбції на заводі "Грутвель" (ПАР) приведені в табл. 6.5 (на заводі використовують 5 ступенів сорбції). На всіх великих заводах ПАР, що використовують СІР-процес, для елюювання золота застосовують процес ААRL Цикл елюювання включає обробку вугілля 3...5 %-вим розчином соляної кислоти при 363 К для видалення карбонату кальцію і тонких суспензій з пористої структури вугілля. Цю обробку проводять тричі: до і після елюювання і після реактивації. Після кислотної обробки вугілля перед операцією елюювання проводять його промивки водою і розбавленим розчином гідроксиду натрію для видалення хлоридів і нейтралізації залишків кислоти.

Таблиця 6.4 – Характеристики процесу попереднього грохочення пульпи на заводі "Бейса"(ПАР)

Характеристика процесу	Показник
Початкова пульпа:	
Вміст класу +0,6, г/дм ³	0,79
Витрата пульпи, м ³ /год.	84,0
Щільність пульпи, т/м ³	1,55
Характеристики грохоту:	
Загальна довжина трьох грохотів, м	2,86
Глибина занурення в пульпу, м	0,33
Площа зануреної частини, м ²	0,92
Загальна витрата повітря, м ³ /хвил.	3,0
Циркулююча пульпа:	
Витрата, м/год.	18,0
Кількість надрешітного продукту (включаючи воду), т/год.	0,44
Вміст надрешітного продукту в агітаторі, г/дм ³	3,23
Кондиціонована пульпа: вміст класу +0,6, г/дм ³	0,02

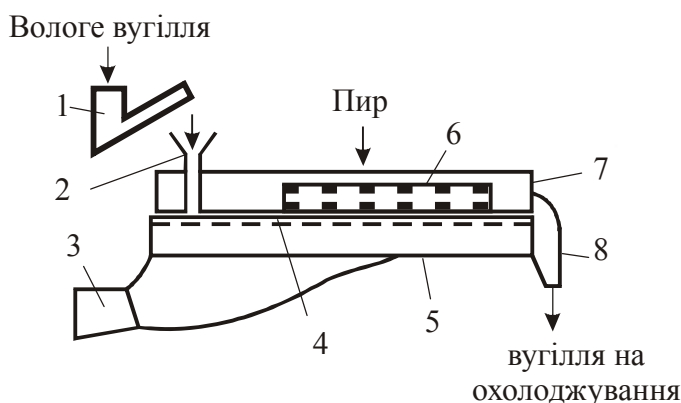
Термічну реактивацію вугілля на більшості СІР-заводів ПАР здійснюють в роторних печах з електричним нагрівом (споживана потужність понад 1 мВт). Оптимальною температурою вважають 923...973 К, іноді температура в печі знижується нижче 923 К з-за наявності істотної кількості води у вугіллі - це знижує ефективність реактивації. Стосовно умов заводу "Бейса" проведено розрахунок, який показує, що, коли вміст вологи у вугіллі складає 60 % по масі, тоді для завантаження 30 кг сухого вугілля в годину в піч, необхідно для нагріву вугілля до 923 К витратити приблизно 6,6 кВт. В той же час витрата енергії на нагрів води і пари складає 34,2 кВт. При потужності печі на заводі "Бейса", рівній 113 кВт, це відповідає ве-

личині теплового коефіцієнту корисної дії всього 35 %. Цей розрахунок показує неефективність великих роторних печей, які використовуються для реактивації вугілля.

Таблиця 6.5 – Розподіл елементів, що витягуються, між ступенями сорбції при проведенні СІР-процесса

Елемент	Розподіл елементів, г/тонну вугілля, по ступенях				
Золото	6248	2883	1502	742	205
Срібло	932	732	491	324	188
Кальцій	12900	11100	10600	9900	9100
Нікель	3980	4400	4270	2940	1480
Мідь	190	208	247	274	338

Фірма "Мінтек" запропонувала метод реактивації, який засновано на застосуванні вібруючої площини (деки) і прямого нагріву за допомогою інфрачервоного випромінювання (рис. 6.15).

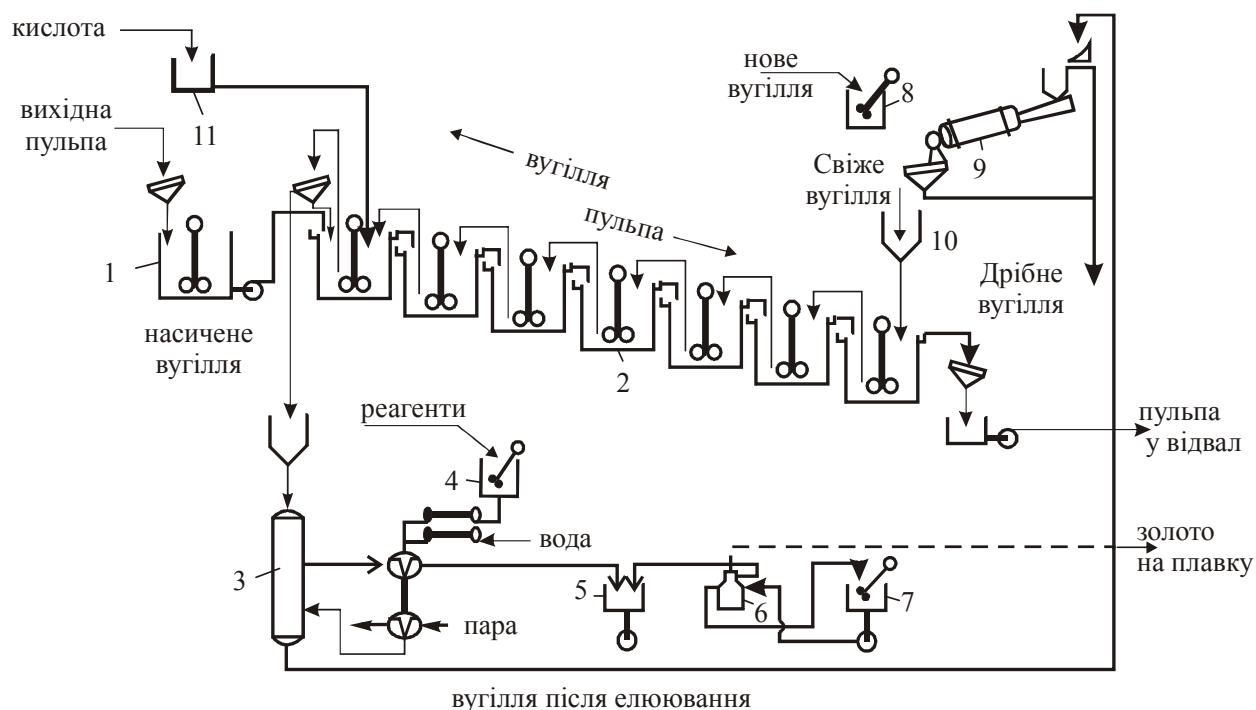


1 – зневоднюючий грохот; 2 – завантажувальний лотік; 3 – двигун-вібратор; 4 – вогнетривка поверхня, яка покрита графітом; 5 – вібруючий жолоб (дека); 6 – кремнієвуглецеві нагрівальні елементи; 7 – кожух з теплоізоляцією; 8 – розвантажувальний лотік.

Рисунок 6.15 – Схема вібродеки з нагрівом

Крім виробництва золота з руд поточної здобичі на фабриці "Президент Бренд" переробляють золотовмісні піритові недогарки - відходи сірчанокислотного виробництва заводу компанії "Енглоу-емерікен Корпорейшн". Апаратурно-технологічна схема процесу приведена на рис. 6.16. Попереднє грохочення ціаністої пульпи, що містить золота $4...7 \text{ мг/дм}^3$, проводять на одному з двох встановлених грохотів розміром $3 \times 1,2 \text{ м}$ з комітками $0,6 \times 0,6 \text{ мм}$. Підрешітний продукт поступає в чан-перемішувач з механічним перемішуванням і потім після коректування рН – в сорбційний каскад, що

складається з семи агітаторів з механічним перемішуванням. Висота і діаметр агітаторів циліндричної форми однакові – по 5,6 м, імпелер мішалки покрито гумою.



1 – чан-перемішувач; 2 – сорбційні апарати; 3 – колона десорбції; 4 – ємність для реагентів десорбції; 5 – ємність для готування католіту; 6 – електролізер; 7 – ємність для приготування аноліту; 8 – агітатор для нових партій вугілля; 9 – роторна піч; 10 – ємність для вугілля; 11 – ємність для кислоти.

Рисунок 6.16 – Схема ланцюга апаратів сорбційного відділення на фабриці "Президент Бренд" (ПАР)

Периферичний дренаж для відділення вугілля від пульпи має отвори 0,65 мм. На виході з останнього агітатору встановлено контрольний вібраційний грохот з розміром отворів 0,6 мм. Час перебування пульпи на кожному ступені сорбції – 1 год., вміст вугілля в пульпі від 24 г/дм³ (на ступенях 1...4) до 32 г/дм³ (на ступенях 5...7), фракція вугілля +0,85 –3,0 мм, вміст золота в насиченому вугіллі 10 кг/т, загальне витягування золота при сорбції 99,6 %, вміст золота в рідкій фазі кінцевої пульпи 0,02 мг/дм³. Транспортування вугілля здійснюють аероліфтами, встановленими на кожному агітаторові. Елюювання вугілля (1 т за цикл) проводять відповідно до процесу AARL: вугілля промивають спочатку гарячим (363 К) 3 % розчином соляної кислоти, потім водою і розчином, що містить 1 % NaOH і 5 % NaCN при 363 К. Елюювання власно здійснюють, про-

пускаючи через шар вугілля в колоні з паровою "сорочкою" шість об'ємів води при 383 К. Електроліз ведуть в комірках AARL, вугілля після елюювання транспортують гідравлічним способом на реактивацію в роторну піч. У відпрацьованому електроліті (католіті) міститься золота 10...20 мг/дм³, на катоді із сталеві вати масою 0,7 кг зазвичай осідало понад 20 кг золота.

На фабриці "Хоумстейк" (США) процес СІР використовують для підвищення витягування золота, що знизилося після усування амальгамування. Сорбційна установка працює в безперервному режимі, на ній переробляють зливи класифікаторів, що містять подрібнену руду 65 % фракції –0,074 мм. Продуктивність установки по твердому 2,25 тис. т на добу. Сливи з циклу подрібнення, що містять 2,5 г/т золота, згущують до 42...44 % твердого, збирають в зумпф і потім перекачують на сорбційну установку. Пульпу перед сорбцією піддають контрольній класифікації на вібраційних грохотах, підрешітний продукт поступає в два послідовно встановлених чана діаметром 5,5 і заввишки 6,1 м з механічним перемішуванням, де проводять кондиціонування вапняним молоком. З другого чану пульпа самопливом поступає в зумпф, в який додають ціанід натрію (450 г/т), потім суміш направляють в цикл розчинення золота, що складається з семи чанів-пачуків діаметром 9,2 м і заввишки 6,7 м. Тривалість ціанування близько 20 год., кінцевий вміст золота у водній частині пульпи 1,9 г/м³. Цикл сорбції включає 4 агітатори з повітряним перемішуванням діаметром 5,5 м і заввишки 4,9 м, кожен агітатор має два дренажні сита розмірами 0,6×1,2 м з коміркою 0,71 мм. Концентрацію вугілля в пульпі підтримують на рівні 15 г/дм³. Вміст золота у водній частині пульпи знижується до 0,03 г/м³, ємність вугілля по золоту рівна 10...12 кг/т, загальні втрати вугілля в циклі сорбції складають близько 45 г/т руди. Цикл елюювання включає три циліндрові чани з конусним дном, які виконано з нержавіючої сталі (кожен чан вміщає близько тонни вугілля). Елюювання проводять за способом Задра гарячим (363 К) розчином, що містить 1 % NaOH і 0,2 % NaCN, при швидкості надходження розчину 2,7 м³/год. Після елюювання вугілля промивають спочатку гарячою, а потім холодною водою і направляють на реактивацію в роторну піч, що обігрівається газом. Перед подачею в піч

вугілля зневоднюють до 40 % вмісту води.

Елюати, що містять до 150 г/м³ золота, поступають в три електролізні ванни, обладнані сталевими катодами циліндричної форми. Коли на катоді першої ванни накопичується осад, що містить близько 30 кг золота і 6кг срібла, його виймають і направляють на афінаж. Катод з другої ванни переміщують в першу, а з третьої ванни - в другу, після чого в третій ванні розміщують новий катод. Загальне витягування золота при переробці зливів на фабриці "Хомстейк" складає 92 %. Техніко-економічні дані деяких золотовитягувальних підприємств США, що використовують процес "вугілля в пульпі" приведені в табл. 6.6.

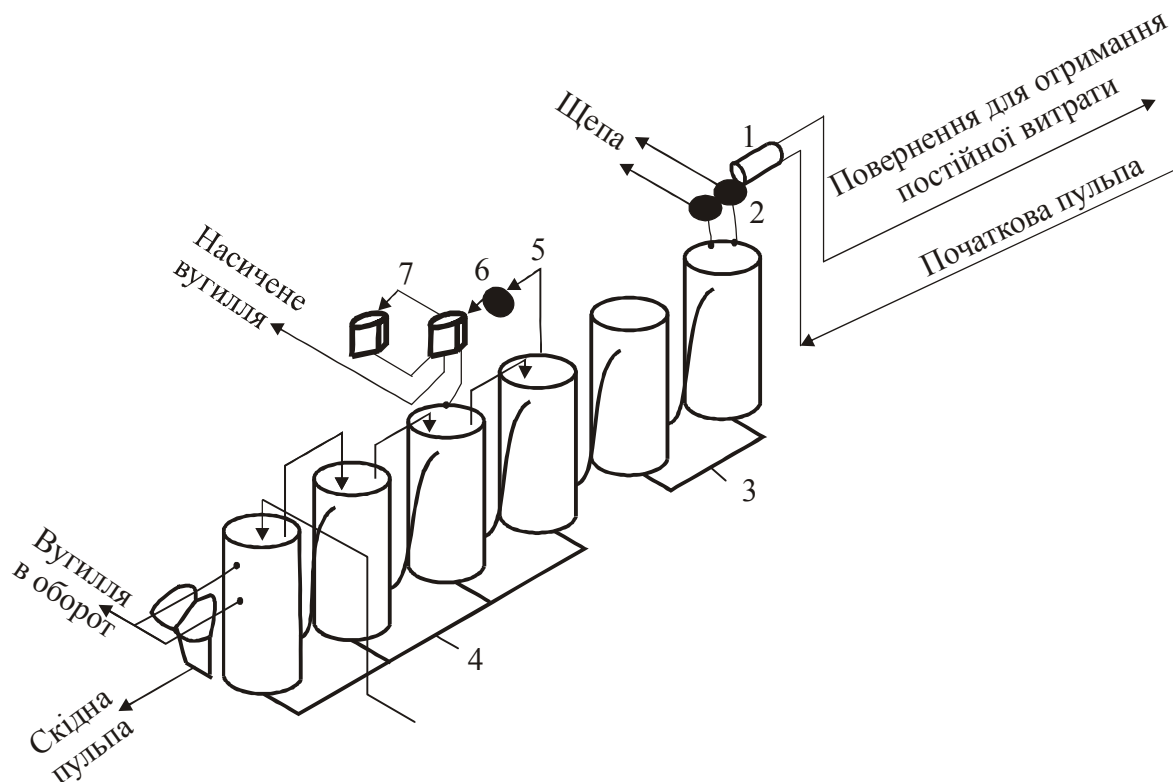
Таблиця 6.6 – Показники деяких підприємств в штаті Невада (США), що використовують сорбцію золота з пульп активним вугіллям

Назва підприємства, фірма	Характеристика руди			Опис технології	Продуктивність, т/добу (витягування, %)	Об'єм виробництва, кг/доб.	Прямі витрати, дол./т руди
	Тип	Запаси, млн. т	Вміст, г/т				
"Боттл Маунтін", "Дювал"	Сульфідна окислена	3,6	2,7 Au 3,4 Ag	Ціанування в пачуках 48 год, сорбція з пульп на вугіллі 6 год.	2700 (92,5 % Au, 40,0% Ag)	6,8 Au 3,7 Ag	14,56
"Джерріт Каньон", "Фріпорт Гоулд"	Вапнякові осадкові породи	10,5	8,0 Au	Сорбційне ціанування в агітаторах 24 год., осадження Au з елюатів цинком	2500 (87,5 % Au)	18,6 Au	
"Пінсон", "Голконда"	Метаосадочні породи	2,9	4,1 Au	Ціанування в агітаторах 24 год., сорбція на вугіллі в колонних апаратах	1360 (86,2 % Au)	4,9 Au	15,70

6.3.3 Сорбційне вилуговування благородних металів (CIL-процес)

На рис. 6.17 показано апаратне оформлення CIL-процеса, звідки видно, що в цьому випадку проводять попереднє вилуговування (1...2 ступені) до початку сорбційного ціанування. За кордоном використовують цей варіант вугільносорбційної технології в

основному для переробки руд, що містять значні кількості природних сорбентів.



1 – розподільна коробка, що забезпечує постійну витрату пульпи; 2 – грохоти - трісковідділювачі; 3 – пачуки попереднього ціанування; 4 – пачуки сорбційного ціанування; 5 – грохот для відділення насиченого вугілля; 6 – ємність для насиченого вугілля; 7 – ємність для кислоти; 8 – контрольні грохоти.

Рисунок 6.17 – Схема ланцюга апаратів відділення сорбції (CIL-процес) з двома ступенями попереднього ціанування:

Так, на фабриці "Джеррітт-кенієн" фірми "Фріпорт Гоулд" золото витягують з окислених і вуглистих руд (запаси золота на цьому родовищі складають близько 90 т). У добу завод переробляє 1230 т вуглистих і 1230 т окислених руд. Вуглиста руда містить 10,3 г/т золота, окислена - 6,8 г/т. Вуглисту руду заздалегідь окисляють повітрям і хлорують для подавлення сорбційної активності вуглистих з'єднань, потім, також як і окислену руду, направляють на сорбційне вилуговування. Відділення вугілля, рухомого в протитечії з пульпою, здійснюють на виброгрохотах. Ємність вугілля по золоту в стані насичення досягає 4,6 кг/т. Золото десорбують гарячим ціаністим розчином і осаджують цинковим пилом. Вугілля після промивки кислотою і реактивації повертають в процес. Фірма вважає, що при осадженні цинковим пилом золота втрачається ме-

На фабриці "Меркур Кенієн" фірми Тетті Майнінг" (США) також використовують сорбцію золота за способом СІЛ. Запаси руди оцінюють в 13,6 млн. т з середнім вмістом золота 3,4 г/т; крім того, є 2,7 млн. т лежалих хвостів, що містять 2 г/т золота. При переробці хвости підшихтовують до руди відносно 1:5. Проектна потужність фабрики 3,6 т золота на рік. Після дроблення, подрібнення, класифікації руди і сгущення пульпи на сорбційне ціанування надходять піски з вмістом 5-6 % твердого (рис. 6.18).

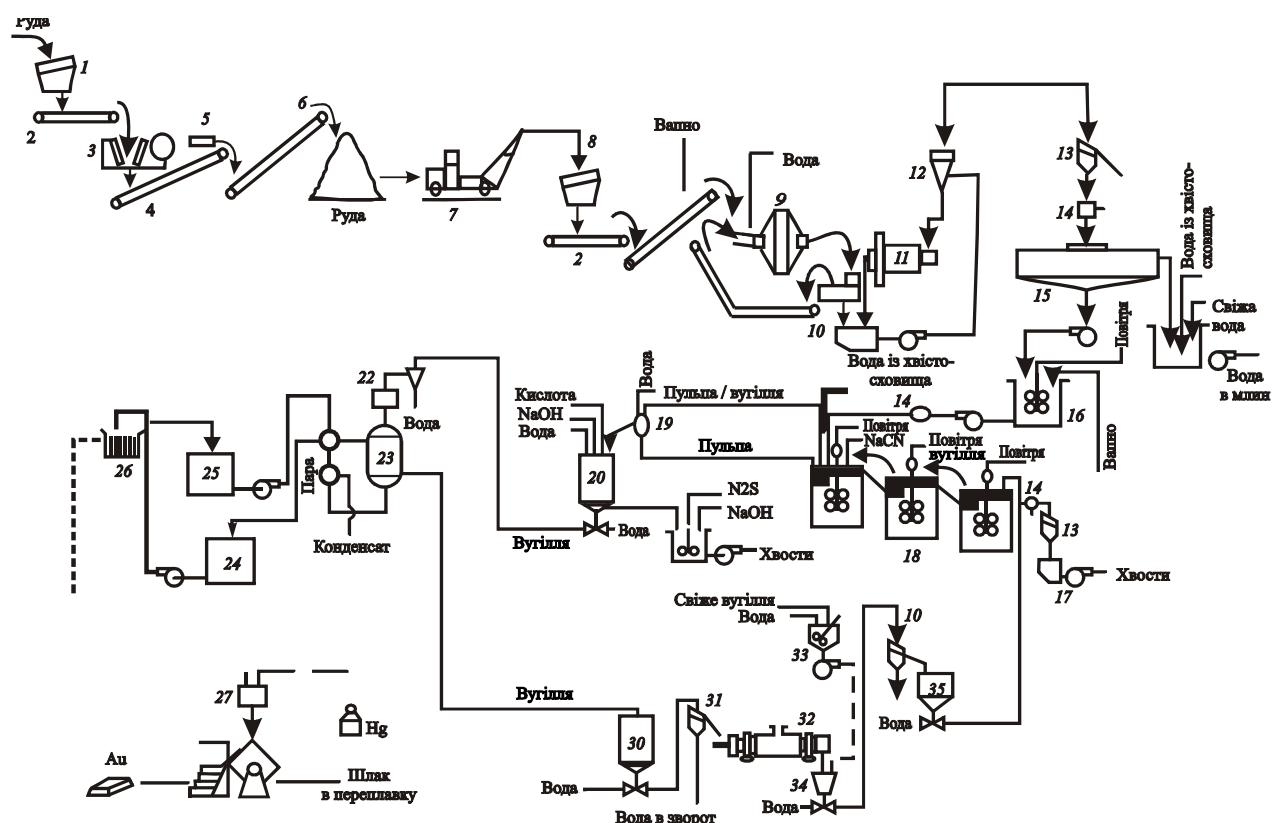


Рисунок 6.18 – Апаратурно-технологічна схема комбінату "Меркур":

У відділенні сорбційного вилуговування знаходиться вісім агітаторів, які розташовано каскадом. Перебування пульпи у контакті з вугіллям на протязі 24 год. Для сорбції золота використовують вугілля з маркою "Елджон GR22" розміром $3,4 \times 1,2$ мм, його відділення від пульпи проводять на похилому грохоті розміром $0,6 \times 1,8$ м. Відпрацьовану пульпу по трубопроводу закачують в хвостосховище на відстань 2,4 км, а вугілля, що містить 2,4 кг/т золота, поспідовно промивають розчином азотної кислоти (для видалення карбонатів талію і кальцію), розчином луги і на закінчення – водою. Відмите вугілля поступає в колони елюювання діаметром 1,5 м і заввишки 6,4 м, кожна з колон містить 5 т вугілля. В результаті елюювання при 400 К розчином, що містить 1 % NaCN і 1,96 % NaOH, в елюат переходять золото, срібло і ртуть. Після охолодження елюат поступає на електроліз, в результаті якого благородні метали і ртуть осаджуються на катодах із сталевих ват. Катоди після промивки поміщають в реторту печі для відгону ртуті, потім їх плавлять у високочастотній електропечі з добавкою флюсу для ошлакування домішок. Розплав заливають в виливниці, що розташовані каскадом. Отримують злитки масою 15,55 кг із вмістом 94 % золота. Вугілля після десорбції промивають, обпалюють в печі з газовим обігрівом, піддають швидкому охолодженню і повертають на сорбцію. Залишковий вміст золота у вугіллі 30 – 60 г/т.

На збагачувальній фабриці "Норі калгурли" (Австралія) введена в експлуатацію вугільносорбційна установка для переробки старих золотовмісних відвалів. Продуктивність установки 600 т/добу. Технологічна схема фабрики передбачає репульпацію хвостів до 50 % твердого. Після відділення тріски і різних механічних домішок пульпу направляють на сорбційне вилуговування. Десорбція золота з вугілля проводиться гарячими лужними розчинами ціаністого натрію з подальшим осадженням його електролізом. Використовують вугільносорбційну технологію також на золотовитягувальній фабриці фірми "Маунт морган" (Австралія) для переробки 40млн.т лежалих відвалів із вмістом золота 108 г/т. Технологічна схема фабрики включає класифікацію матеріалу, що поступає на фабрику, по класу 6 мм. Надрешетний продукт додрібнюється в

кульовому млині, що працює в замкнутому циклі з гідроциклоном. Додріблений матеріал разом із зливом класифікатору подається на сорбційне вилуговування активованим вугіллям. Насичений золотом сорбент направляють на десорбцію, яка здійснюється при 368 К ціанідом концентрації 1 г/дм^3 в розчині їдкого натра концентрації $10 \dots 20 \text{ г/дм}^3$. Елюат піддають електролізу, катодне золото поступає на плавку.

За кордоном ведуть пошуки шляхів зниження втрат золота в результаті стирання вугілля в ході процесу. У зв'язку з цим останнім часом поновився інтерес до процесу "Мегча", в основі якого лежить використання активного вугілля, що володіє магнітними властивостями, і його виділення з пульпи магнітною сепарацією. З огляду на те, що більшість руд містить магнетит в кількості $0,2 \dots 3 \%$, в процесі "Мегча" потрібна попередня магнітна сепарація руди. Ця операція дозволяє також витягувати з руди залізо, що потрапляє в результаті зносу тіл, що мелють. Запропоновано два способи приготування магнітного активного вугілля: цементацією магнітних частинок на поверхні вугілля і включенням магнітних частинок до складу вугілля при його приготуванні. Магнітне активне вугілля, використовуване при випробуваннях процесу "Мегча", було приготоване першим способом з використанням вугілля з шкаралупи горіхів, фруктових кісточок і деяких сортів коксу, магнетиту і силікату натрію як цементуючого агенту. Потім вугілля піддавали сушці, реактивації і сухій магнітній сепарації для виділення слабomagнітної фракції. Готове вугілля вміщало, %: вуглецю 58,8, магнетиту 35,3, силікату натрію 5,9. Гранулометричний склад вугілля, % $+0,83 \text{ мм} - 2,1$; $+0,42 \text{ мм} - 85,8$; $+0,30 - 0,9$; $+0,21 - 0,4$; $-0,21 \text{ мм} - 0,8$. Випробування проводили на установках продуктивністю $2 \dots 3 \text{ т/год.}$ на копальні Гетчелл і продуктивністю $2,2 \text{ т/добу}$ на заводі "Сахуаріта" (США). На останньому початковою сировиною служать хвости фракції $1 \dots 2 \%$ $+0,149 \text{ мм}$ і $86 \dots 91 \%$ $-0,074 \text{ мм}$ з різним вмістом золота і срібла. Пульпа містила 30% твердої фази, час контакту 16 год. Використовували активне вугілля з коксу з розміром частинок $0,84 \times 0,25 \text{ мм}$. У табл. 6.7 приведено вміст золота і срібла в початкових хвостах і проміжних продуктах при випробуваннях на заводі "Сахуаріта", г/т.

Таблиця 6.7 – Результати випробувань вугілля "Мегча" на вміст золота і срібла, г/т

Матеріал	Продукт №1		Продукт №2	
	Золото	Срібло	Золото	Срібло
Хвости початкові	0,56	64,4	4,2	8,4
Вугільний концентрат "Мегча"	132,1	2760	1200	810
Розчин	0,0195	1,2	0,103	0,362
Хвости кінцеві	0,28	50,1	0,42	2,8

Витрата реагентів для двох типів продуктів склала відповідно, кг/т: гашене вапно 2,12 і 1,34; ціанід натрію 0,22 і 0,22; вугілля 1,22 і 2,54. На сорбційне вилуговування золота на копальні Гетчелл поступала окислена руда, що містить від 4,2 до 5,9 г/т золота. Вміст золота у вугільному концентраті "Мегча" склав 4200 г/т, залишковий вміст золота в розчині 0,0224 г/т. Магнетит і силікат виявилися стійкими в ціаністому процесі. Переваги процесу "Мегча": можливість використання вугілля, частинки якого менше частинок руди (що обумовлює значну економію енергії при подрібненні руди); виключення втрат, пов'язаних із стиранням вугілля; зменшення ступеня забруднення вугілля (не забруднюється тріскою та ін.); підвищення швидкості процесу унаслідок використання дрібнішого вугілля. Крім того, магнітне вугілля має велику щільність і його легше рівномірно перемішати з пульпою.

6.4 Техніко-економічна оцінка вугільносорбційної технології

Вивчення практики роботи деяких закордонних підприємств дозволило провести порівняльний аналіз капітальних і експлуатаційних витрат вугільносорбційної технології, традиційної технології фільтрації або протиточної декантації і технології купчастого вилуговування. Розрахунки виконані канадськими фахівцями для умов Північної Америки. У табл. 6.8...6.12 представлені початкові дані для розрахунку, а також капітальні витрати і експлуатаційні витрати для підприємств, що працюють по традиційному процесу і сорбційної технології. Капітальні витрати обмежені устаткуванням збагачувального і металургійних переділів.

Таблиця 6.8 – Початкові дані для порівняльного аналізу різних технологій

Показник	Традиційний процес	Сорбційна технологія	Купчасте вилуговування
Вміст золота, г/т	5,14	5,14	5,14
Запланований час експлуатації, діб/рік	365	365	214
Експлуатаційна готовність підприємства, %	95	95	95
Продуктивність, т/год.	500 (а) 2000 (б)	500 (а) 2000 (б)	850
Витягання золота, %	95	95	80
Вартість здобутого золота, млн. дол.	10,8 (а) 43,2 (б)	10,8 (а) 43,2 (б)	9,13
Витрата реагентів, кг/т:			
NaCN	0,25	0,25	0,25
CaO	1,2/ 1,00	1,25/1,00	2,50
Zn	0,025	–	–
Вугілля	–	0,05	–
C12	0,67	0,80	0,67
Електроенергія, кВт·год/т	35	29	5

Примітка. У чисельнику приведені дані по вилуговуванню, в знаменнику – по знешкодженню.

При продуктивності 2000 т/добу різниця в капітальних витратах складає 13 %, при 500 т/добу – 11 % на користь сорбції. Найбільша економія досягається за рахунок виключення вузла розділення твердої і рідкої фаз в сорбційному процесі (табл. 6.9).

Таблиця 6.9 – Капітальні витрати для фабрик, що працюють по традиційній і сорбційній технологіям.

Технологічні операції	Капітальні витрати, млн. долл.	
	Традиційний процес	Сорбційна технологія
Потужність 2000 т/добу		
Складування, дроблення і подрібнення	8,715	8,715
Згущування і вилуговування	3,984	3,984
Розділення твердої і рідкої фаз	4,316	
Осадження і рафінування золота	0,996	–
Сорбція золота, регенерація вугілля і рафінування золота	–	2,490
Складування хвостів	1,245	1,245
Знешкодження стоків	0,166	0,498
Разом	19,422	16,932
Співвідношення витрат	1,00	0,87

Продовження табл. 6.9

Потужність 500 т/добу		
Збагачувальні і металургійні операції	8,217	7,196
Знешкодження стоків	0,083	0,216
Разом	8,300	7,412
Співвідношення витрат	1,00	0,89

Різниця в експлуатаційних витратах для двох схем невелика (табл. 6.10). Вартість робочої сили практично співпадає.

Таблиця 6.10 – Експлуатаційні витрати для фабрик, що працюють по традиційній і сорбційній технологіям.

Статті витрати	Експлуатаційні витрати, млн. дол.	
	Традиційний процес	Сорбційна технологія
Потужність 2000 т/добу		
Робоча сила і обслуговування	1,278	1,253
Матеріали і реагенти	1,162	1,220
Різні види енергії	0,567	0,506
Знешкодження стоків	0,332	0,456
Разом	3,369	3,435
Експлуатаційні витрати на 1 т руди, дол.	4,897	4,980
Відносні експлуатаційні витрати	1,00	1,02
Потужність 500 т/добу		
Робоча сила і обслуговування	0,938	0,919
Матеріали і реагенти	0,365	0,365
Різні види енергії	0,158	0,133
Знешкодження стоків	0,093	0,127
Разом	1,554	1,544
Експлуатаційні витрати на 1 т руди, дол.	9,03	8,97
Відносні експлуатаційні витрати	1,00	0,99

Хоча фільтрування на сорбційної фабрики не потрібні, реактивация вугілля вимагає більше трудовитрат, чим осадження цинковим пилом. Експлуатаційні витрати при переробці золотовмісних руд вугільносорбційними способами багато в чому визначаються витратами на реагенти, основна частка витрат при цьому доводиться на активне вугілля (табл. 6.11). Витрати на вугілля на фабриці продуктивністю 2 тис. т руди на добу перевищують витрати на цинковий пил приблизно на 100 тис. дол. за рік.

Таблиця 6.11 – Витрата реагентів, кг/т, і електроенергії, кВт – год./т, при переробці золотовмісних руд

Стаття витрат	Традиційний процес	Сорбційна технологія
Ціаністий натрій	0,25	0,25
Вапно	1,25	1,25
Цинковий пил	0,025	–
Активне вугілля	–	0,06
Газоподібний хлор	0,67	0,80
Електроенергія	35	29

Вартість знешкодження хвостів в сорбційному процесі вища, оскільки знешкодженню підлягає пульпа; крім того, в цьому випадку відсутня рециркуляція збеззолочених розчинів і в скидній пульпі вища концентрація ціаніду і металів-домішок. Вищі енергетичні витрати при використанні традиційного процесу визначаються енергоємним устаткуванням переділу фільтрації. При порівнянні СІР-процесу і купчастого ціанування більш високе витягування золота сорбцією може компенсувати нижчі капітальні і експлуатаційні витрати вилуговування в купах (табл. 6.12).

Таблиця 6.12 – Порівняльні дані капітальних і експлуатаційних витрат для двох підприємств рівної продуктивності, млн. дол.

Показник	Сорбційна технологія	Купчасте вилуговування	Різниця
Річна вартість отриманого золота	10,800	9,130	1,670
Річні експлуатаційні витрати	1,664	0,998	0,556
Валовий прибуток від виробничої діяльності	9,246	8,132	1,114
Капітальні витрати	7,412	5,225	2,187

Як видно з таблиці, валовий прибуток підприємства, що працює за сорбційною технологією, вище; в результаті різниця в капіталовкладеннях окупиться менш, ніж за 2 роки. Проведені розрахунки показують, що сорбційний процес може бути рентабельним при переробці руд, що містять до 40 г/т суми благородних металів. Руди, що містять більше 31 г/т срібла, вигідно переробляти за стандартною технологією. На основі початкових даних, приведених в

табл. 6.12, порівнянні капітальні витрати (табл. 6.14) і витрати, пов'язані з пуском підприємства (табл. 6.15) для двох варіантів сорбційної технології (CIP і CIL). Порівняння виконане для підприємства, що переробляє 100 тис.т/добу руди, що містить 7,5 г/т золота. Визначено, що капітальні витрати для схеми CIL на 486 тис. дол. менше витрат для схеми CIP.

Сорбційне вилуговування дає також економію 189 тис. дол. завдяки меншому об'єму апаратури і, отже, золотовмісного розчину, що знаходиться в процесі.

Таблиця 6.13. Технічні параметри двох варіантів сорбційної технології

Параметр	Сорбція з проціанованої пульпи	Сорбційне вилуговування
Кількість апаратів для вилуговування, шт.	9	2
Об'єм апарату для вилуговування, м ³	698,4	698,4
Кількість адсорбційних апаратів, шт.	7	7
Об'єм адсорбційних апаратів, м ³	127,4	698,4
Кількість активованого вугілля в процесі, т	17,84	24,14
Концентрація вугілля, г/дм ³	20	4,94
Швидкість транспортування вугілля, кг/год.	136,37	136,37
Витрата пульпи при транспортуванні вугілля, м ³ /ч	6,8	27,62
Продуктивність схеми по пульпі, м ³ /год.	188,5	188,5
Кількість золота, що знаходиться в процесі: кг:		
у активованому вугіллі	32,24	42,90
у розчині	34,75	8,40
у руді	2,04	2,04
загальна кількість золота в процесі	69,03	53,34

У разі сорбційного вилуговування об'єм пульпи істотно більше, внаслідок чого значно зростає навантаження на сито. У зв'язку з цим необхідне використання ефективніших сит і, можливо, заміна

аероліфтів насосами. Ступінь витягування золота з розчину в обох схемах однакова. Вибір схеми залежить від ряду чинників: складу руди, продуктивності, тривалості вилуговування та ін. При переробці руд, що містять природні сорбенти, схема сорбційного вилуговування має безумовну перевагу.

Таблиця 6.14 – Різниця капітальних витрат на сорбційну технологію в двох варіантах, дол.

Статті капітальних витрат	Сорбція з проціанованої пульпи	Сорбційне вилуговування
Апарати для вилуговування і сорбції	+ 367500	–
Сита між ступенями адсорбції	–	+ 60000
Насоси між ступенями адсорбції	–	+52500
Аероліфти	+21000	–
Фундаменти для устаткування	+210000	–

Таблиця 6.15 – Різниця витрат, пов'язаних з пуском підприємства для двох варіантів сорбційної технології, дол.

Показник	Сорбція з проціанованої пульпи	Сорбційне вилуговування
Вартість активованого вугілля, що знаходиться в процесі, дол. (при ціні 2000 дол./т)	35680	48280
Вартість золота, що знаходиться в процесі, дол. (при ціні 12,6 дол./г)	887730	685950

Взагалі між технологіями витягування золота і срібла за допомогою сорбції на іонообмінних смолах і на активному вугіллі є багато загального. У обох випадках процеси здійснюються в безперервному протиточному режимі, використовуючи апарати з пневматичним перемішуванням, багато параметрів операцій розчинення і сорбції золота співпадають. Відмінності стосуються, в основному, схем регенерації сорбентів. Майбутнє гідрометалургії золота і срібла, можливо, належить використанню сумішей іонообмінних і вугільних сорбентів або застосуванню сорбентів нового типу, що включають фрагменти з іонообмінних і адсорбуючих функціональних груп.

Порівняння техніко-економічних показників процесів іонооб-

мінної сорбції золота на смолах і сорбції на активному вугіллі провести досить складно через нестачу даних для розрахунку, які були б отримані в порівняних умовах. Звертає на себе увагу факт, що за кордоном, враховуючи виявлені при промисловій експлуатації недоліки вугільносорбційної технології, зробили серйозні кроки на шляху синтезу іонообмінних сорбентів, придатних для використання в пульповому процесі і проведенні їх випробувань в заводських умовах. З іншого боку, в Росії в результаті багаторічних досліджень синтезоване механічно міцне вугілля марки ІГІ, успішно проведені випробування різного масштабу по сорбційному витягуванню золота з пульпи і, нарешті, здійснена реконструкція Лебединської фабрики із заміною технології, що використовує іонообмінні сорбенти, на вугільносорбційну.

В результаті впровадження процесу "вугілля в пульпі" на Лебединській фабриці комбінату "Алданзолото" втрати розчиненого золота понижені до 0,04...0,05 г/т. Комплекс робіт включав підвищення продуктивності сорбційного відділення за рахунок використання дренажів з крупнішим розміром комірок (1,0 мм); збільшення числа паралельних ланцюжків сорбції шляхом скорочення ступенів сорбції (з шести до чотирьох); збільшення продуктивності відділення десорбції металів за рахунок використання електродного нагріву елюенту в автоклаві, застосування апаратів десорбції оригінальної конструкції. В результаті продуктивність сорбційного відділення збільшена в п'ять разів, що дозволило ліквідувати межу фільтрації. Витягування Au зросло на 15...20 %.

В даний час вугільносорбційну технологію використовують на ряді російських підприємств: на збагачувальному комплексі "Надійний" (Алданзолото) для витягування золота з розчинів купчастого вилуговування, на Самартінської ЗВФ (Бурятзолото) при переробці флотоконцентратів, на підприємствах артілей "Чукотка" і "Амур".

Контрольні питання до глави 6

1. Властивості вугілля для сорбції БМ з пульп?
2. Критерії сорбційної активності РВР?
3. Механізм сорбції БМ з ціаністих розчинів?
4. Основні технологічні операції вугільно-сорбційного процесу?
5. Різновиди вугільної сорбційної технології?
6. Переваги і недоліки сорбції БМ на вугіллі?

7 ЗНЕШКОДЖЕННЯ ЦІАНІСТИХ СТІЧНИХ ВОД

7.1 Склад стічних вод

В процесі експлуатації на золотовитягувальних фабриках утворюються стічні води, що містять токсичні компоненти (табл.7.1). Вказаний в таблиці мінімальний вміст ціан-іону (20 мг/дм^3) відноситься до стоків, що утворюються при ціануванні руд з фільтрацією пульп або з протиточною декантацією. У цих випадках концентрація ціаніду знижується в результаті промивки хвостів. При ціануванні з використанням іонообмінних смол (сорбційне ціанування) така промивка відсутня і практично весь ціанід, що залишився після вилуговування, потрапляє в хвости. Висока концентрація міді (40 мг/дм^3) спостерігається при ціануванні окислених або частково окислених мідистих руд. Висока концентрація цинку є наслідок використання його для осадження золота з ціаністого розчину.

Таблиця 7.1 – Характеристика рідкої фази стоків золотовитягувальних фабрик

Показники	Схема переробки руд		
	Флотація	Ціанідна	Комбінована
pH	7...8,6	10...12	8...10
Сухий залишок, мг/дм^3	400...500	2000...2500	600...2000
Окисляється, міліграм O_2 на 1 дм^3	12...18	20...25	20...22
Зміст, мг/дм^3 :			
магній	30...100	10...20	30...35
кальцій	50...150	600...800	100...400
хлор-іон	40...50	30...50	40...50
сульфат-іон	200...600	400...600	300...600
ціан-іони	0	20...200	10...30
роданід	0	10...50	10...20
залізо загальне	0...0,3	0,3...0,5	0,3...0,5
мідь	0...-0,3	1...40	1...20
свинець	0...0,2	0,7...1	0,2...0,6
цинк	0,1...1,0	1...15	0,5...10
миш'як	0,1...0,4	0,8...1	0,4...0,5
ксантогенат бутиловий	0,1...2	0	0,1...1,0
вспінювачі	5...20	0	1...10

Комбіновані схеми найчастіше включають ціанування концентрату флотації, чим хвостів. Різновидом комбінованої схеми є схема, що передбачає спочатку ціанування руди (або колективного

концентрату), а потім флотацію хвостів ціанування. Рідка фаза змішаних стоків містить компоненти, характерні як для стоків флотації, так і для ціанування. Слід зазначити, що отримувані при переробці руд по комбінованих схемах стоки флотації і ціанування не обов'язково змішувати; знешкодження і оборотне використання їх можна здійснювати і роздільно. Найбільш токсичними компонентами стоків золотовитягувальних фабрик є ціаніди, роданід і з'єднання миш'яку. У Росії встановлені границі допустимої концентрації (ГДК) цих речовин у водоймищах, мг/дм³: солі ціаністо-водневої кислоти в перерахунку на CN⁻ – 0,1; роданід – 0,1; оксид миш'яку в перерахунку на As – 0,05. У США норми ГДК встановлюються відповідно до законодавства окремих штатів і коливаються для CN⁻-іона у вільному вигляді від 0,01...0,02 мг/дм³ (Орегон, Вайомінг) до 10 мг/дм³ (Колорадо). У Канаді та ж ситуація: ГДК (мг/дм³) встановлена в провінції Британська Колумбія рівної: 0,1...0,5, в Квебеку – 1,5 і в Онтаріо – 2. У стоках значна частина ціанідів зазвичай знаходиться у формі простих солей – NaCN, KCN або Ca(CN)₂, тобто у формі реагентів, що використані при ціануванні. Синильна кислота утворюється в стоках в результаті гідролізу солей або взаємодії їх з кислотами. Прості, розчинні у воді ціаніди нерідко присутні і в змішаних стоках. У табл. 7.2 приведено перелік домішок в скидних розчинах, що містять ціан-іони.

Таблиця 7.2 – Відносна стабільність ціаністих з'єднань металів у воді

№	Тип з'єднання	Склад з'єднання
1	Вільний ціанід	CN ⁻ , HCN
2	Прості ціаніди: легко розчинні важко розчинні	NaCN, KCN, Ca(CN) ₂ , Hg(CN) ₂ Zn(CN) ₂ , CuCN
3	«Слабкі» комплекси металів	Ni(CN) ₂ , Cd(CN) ₂ , AgCN, Zn(CN) ₄ ²⁻
4	Помірно міцні комплекси металів	Cd(CN) ₃ ⁻ , Cd(CN) ₄ ²⁻
5	Міцні комплекси металів	Cu(CN) ₂ ⁻ , Cu(CN) ₃ ²⁻ , Ni(CN) ₄ ²⁻ , Ag(CN) ₂ ⁻ Fe(CN) ₆ ³⁻ , Fe(CN) ₆ ⁴⁻ , Co(CN) ₆ ⁴⁻ , Au(CN) ₂ ⁻ , Hg(CN) ₄ ²⁻

Ціаністі комплекси металів розташовані в порядку зростання їх стабільності (від верху таблиці вниз), яка, разом з концентрацією

іону, є головним критерієм, що визначає метод розкладання. Це положення ілюструють також дані табл. 7.3, звідки видно, що ціанідні комплекси цинку, кадмію, нікелю і міді можуть бути зруйновані хімічним шляхом, тоді як для деструкції комплексів заліза, золота і срібла необхідно опромінювання в ультрафіолетовій області.

Таблиця 7.3 – Міцність ціаністих комплексів металів

Метал	Константа дисоціації комплексного ціаніду
Zn	10^{-16}
Cd	10^{-19}
Ni	10^{-21}
Cu	10^{-29}
Fe^{2+}	10^{-35}
Au	10^{-38}
Ag	10^{-41}
Fe^{3+}	10^{-42}

В результаті взаємодії простих водорозчинних ціанідів з компонентами твердої і рідкої фаз пульпи утворюються і інші ціаністі сполуки – прості нерозчинні у воді комплексні, розчинні і нерозчинні ціаніди. Прості нерозчинні ціаніди (CuCN , $\text{Fe}(\text{CN})_2$ і ін.) самі по собі не є токсичними. Проте в кислому середовищі (наприклад, в шлунку) вони розчиняються і переходять в прості токсичні ціаніди.

Група комплексних водорозчинних ціанідів включає як токсичні, так і нетоксичні з'єднання. До перших відносяться ціаніди міді і цинку $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$, $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$, $\text{Zn}(\text{CN})_3^-$, $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$, до других – феро- і фериціаніди $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ і $(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{3-}$. Нетоксичність феро- і фериціанідів відносна, оскільки в певних умовах ці з'єднання можуть розкладатися з утворенням простих водорозчинних ціанідів. Практично нерозчинним у воді нетоксичним комплексним ціанідом є берлінська блакить $\text{Fe}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3$. У ціаністих і змішаних стоках при надлишку простих водорозчинних ціанідів мідь і цинк входять до складу комплексних розчинних ціанідів. З іншого боку, при надлишку катіонів цих металів, що може бути в змішаних стоках, весь ціан входить до складу нерозчинного простого ціаніду міді. Родані-

ди (NaCNS , $\text{Cu}(\text{CNS})_2$ і ін.) утворюються в стоках в результаті взаємодії простих ціанідів з сульфідами лужних металів і елементарною сіркою. По токсичності роданід є аналогом токсичним ціанідам. Миш'якові з'єднання з'являються в рідкій фазі в результаті розчинення мінералів миш'яку в ціаністих розчинах. Особливо інтенсивно вилуговується миш'як при ціануванні недогарків і пилу, що отримуються в результаті окислювального випалу. Миш'як в цих продуктах присутній переважно у формі триоксида. Попадання токсичних ціанідів в хвостосховище неминуче приводить до зараження підземних і поверхневих вод із-за просочування розчинів через ложе і греблю. Крім того, в результаті природних процесів середовище в хвостосховищі може стати кислим і синильна кислота, що утворюється, забруднить повітря. В даний час всі ціаністі стоки, що скидаються в хвостосховища, підлягають знешкодженню. Спеціальну проблему представляє знешкодження стоків, які утворюються в процесі купчастого вилуговування золота.

7.2 Методи обробки ціаністих стоків золотовитягувальних фабрик

На вибір конкретної технології обробки ціаністих стоків (табл. 7.4) впливає їх об'єм і склад, вид комплексних ціаністих з'єднань і відносна вартість обробки.

Таблиця 7.4 – Способи утилізації і руйнування ціаністих з'єднань

Вид обробки	Найменування процесу
Природне розкладання	Випарювання. Заморожування. Біорозкладання. Автоокислення
Реагентне окислення	Лужна хлоринація з використанням газоподібного хлору, гіпохлоритів, електролізу. Озонування. Обробка пероксидом водню. Ультрофіолетове опромінювання. Обробка сульфідом заліза. Осадження у вигляді берлінської блакиті. Бактерійне окислення. Обробка в системі сірчистий газ-повітря
Сорбційні методи	Іонний обмін. Сорбція на активному вугіллі. Іонна флотація
Електролітичні методи	З регенерацією ціаніду. З руйнуванням ціаніду.
Переведення в менше токсичні форми	Переклад в ціанат-форму. Переклад у фероціанід-форму

У свою чергу, вартість визначається рядом чинників:

- вибором між регенерацією або деструкцією ціаніду;
- можливістю довитягування металу (металів);
- необхідністю нейтралізації роданід - іонів;
- можливістю дії методу обробки на навколишнє середовище і ін.

Нижче приведені дані об використанні деяких методів розкладання і регенерації ціанідів.

7.2.1 Природне розкладання

Спостереження, проведені на фабриці "Хоумстейк" (США), показали, що хвости вугільно-сорбційної технології містять в кубічному метрі об'єму близько 100 міліграм ціанід-іонів і 250 міліграм роданід-іонів при рН 10,5. Ці хвости перекачують в хвостосховище, де ціаністі з'єднання розкладаються в основному за рахунок дисоціації, що ініціюється випаровуванням у вигляді HCN, при цьому близько 10 % ціаніду переходило в форму роданіду. Відмічено, що розкладання не відбувається в зимові місяці. За період з квітня по вересень концентрація ціанід-іонів знижується до 0,05...0,08 мг/дм³. У районах з теплим кліматом іноді обмежуються пристроєм хвостосховищ, де відбувається біологічне руйнування ціаністих з'єднань під інтенсивною дією сонячного світла, а також активне випаровування. Вивчення залежності швидкості розкладання ціаніду під впливом сонячного світла від початкової концентрації ціаніду і від співвідношення площі поверхні (S) і об'єму проби (V) ціаністого розчину при 300 К і рН 11 дало наступні результати:

Початкова концентрація ціаніду, мг/дм ³ :	10	50	100
Час досягнення залишкової концентрації 2 мг/дм ³ на добу:			
при $S:V = 0,67 \text{ м}^{-1}$	2	4	12
при $S:V = 1,87 \text{ м}^{-1}$	4	8	18

На основі отриманих результатів стосовно умов Канади запропоновано знешкодження стоків проводити в двох ставках. Стоки фабрики цілодобово поступають в 1-й ставок. Протягом серпня-вересня злив 1-го ставка, що містить 200 мг/дм³ ціаніду, заповнює

2-ий ставок. У міру зниження температури нижче замерзання подачу стоків в 2-ий ставок припиняють і залишають його в замерзломому стані на зимовий період. З початком теплого сезону (травень-червень) в 1-й ставок завертають 50 % рідини, що міститься в 2-му ставку. Стоки, що залишилися, характеризуються зниженим вмістом ціанід-іонів ($\sim 50 \text{ мг/дм}^3$), їх витримують протягом літнього періоду до зниження вмісту ціанідів до 2 мг/дм^3 , а потім зливають. Після цього 2-й ставок знову заповнюють зливом з 1-го ставка. Для фабрики продуктивністю 300 т/добу, яка розрахована на 5-річний термін роботи, при вмісті ціаніду в стоках на рівні 200 мг/дм^3 , використання запропонованої технології заощаджує 9 % капітальних витрат на споруду хвостосховища.

Злив 2-го ставка, що повертається навесні в 1-й ставок, містить 380 мг/дм^3 ціанід-іонів (при початковому вмісті 200 мг/дм^3). Якщо протягом літнього періоду не відбудеться природного розкладання ціаніду в 1-му ставку до концентрації 200 мг/дм^3 , то в наступному циклі в 2-й ставок поступить злив із вмістом ціанід-іонів понад 200 мг/дм^3 і літнього періоду опиниться недостатньо для зниження концентрації ціанідів до 2 мг/дм^3 . В цьому випадку може бути потрібен 3-й ставок.

У зонах холоднішого клімату використовуються методи знешкодження, що засновані, як правило, на хлоруванні, яке, проте, розглядають як дорогий метод, особливо якщо в стоках в значній кількості присутні роданід-іони. Крім того, застосування реагентних методів знешкодження в північних районах (зокрема на ряді канадських фабрик) пов'язане з високою вартістю доставки реагентів і вищою вірогідністю порушення екологічної рівноваги при використанні, наприклад, хлору. Відповідно до цього вивчено процес природного розкладання ціанідів при періодичному заморожуванні і таянні стоків. Зокрема, вивчено розподіл ціанідів між твердою фазою (льодом) і рідкою фазою при заморожуванні і відтаюванні синтетичного розчину, що містить 100 мг/дм^3 ціанід-іонів. Визначено, що в системі лід - розчин ціанідів іони переважно переходять в рідку фазу: так, при вмісті льоду в суміші 40 %, концентрація ціанідів в ньому знижувалася до 23 мг/дм^3 . На коефіцієнт розподілу ціанід-іонів між фазою льоду і рідкою фазою їх початкова концентрація не

робить впливу, проте виявлена пряма кореляція між концентраціями ціанід - іонів в початковому розчині і в льоду. Ці дані підтверджені вимірами концентрації ціаністих з'єднань в хвостосховищах золотовитягувальних фабрик на півночі провінції Квебек (Канада).

7.2.2 Хлорування

Цей метод використовується для руйнування ціанід-іонів, за винятком комплексних ціанідів заліза. Кількість хлор-газу, необхідного для окислення ціанідів, визначається зміною редокс-потенціалу системи до постійного значення 600 мВ при рН 11...12. Стехіометричне співвідношення Cl_2/CN^- рівне 2,73. На практиці це співвідношення збільшують. Для підтримки рН на потрібному рівні додають вапно, яке нейтралізує кислоту, що виділяється в результаті різних окислювальних реакцій (табл. 7.5). Час, за який протікає перша стадія окислення ціанідів газоподібним хлором, залежить від лужності: при рН 10...11 воно складає 5...7 хвил., а при рН 8,5...9 – від 10 до 30 хвил. На другій стадії окислення ціанідів процес йде повільніше: 1...1,5 год.

Таблиця 7.5 – Реакції, що відбуваються при хлоруванні ціаністих розчинів

Процес	Реакція
Гідроліз і розчинення газоподібного хлору	$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{HOCl}$.
Утворення гідрохлориду натрію	$2\text{NaOH} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NaOCl} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$.
Перша стадія окислення ціанідів	$\text{NaCN} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CNCl} + \text{NaCl}$; $\text{CNCl} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NaCNO} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$.
Друга стадія окислення ціанідів	$2\text{NaCNO} + 3\text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Cl}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$; $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 3\text{Cl}_2 + 6\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{N}_2 + 6\text{NaCl} + 6\text{H}_2\text{O}$.
Окислення ціаніду гіпохлоритами	$\text{NaCN} + \text{NaOCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CNCl} + 2\text{NaOH}$; $2\text{NaCN} + \text{Ca(OCl)}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CNCl} + \text{Ca(OH)}_2$; $\text{CNCl} + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{NaCNO} + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$.

Окислення ціаністих з'єднань хлором або гіпохлоритами застосовано при концентрації ціанід-іонів не більше 2,5 г/дм³ через можливі утворення легкого токсичного хлорціану. Крім того, використання хлорування утруднене за наявності в стоках органічних

речовин. У табл. 7.6 приведені величини витрат на процес хлорування.

Таблиця 7.6 – Витрати на знешкодження стічних вод, що містять ціаніди, за допомогою гіпохлориту натрію

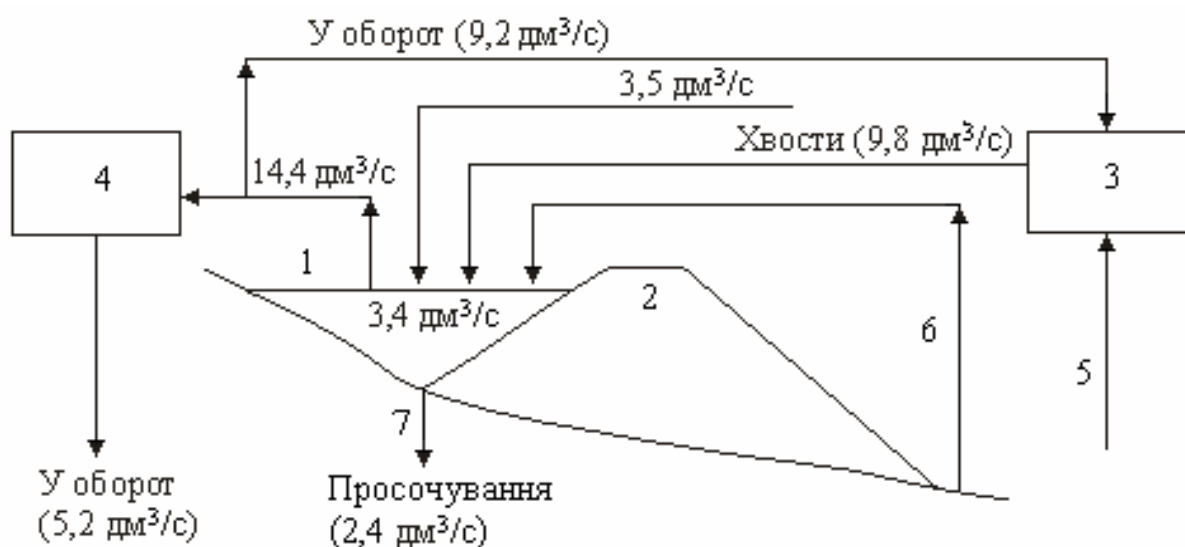
Вид процесу	Питомі витрати на 1 кг CN, дол.		Частка вартості гіпохлориту в експлуатаційних витратах, %
	капітальні	експлуатаційні	
Періодичний	14,5	8,4	86
Безперервний	21,7	4,5	77

Однією з канадських фабрик, які використовують хлорування стоків, є "Йеллоунайф", де в хвостосховище поступають розчини промивки і вилуговування недогарків і пилу після випалу, шахтні води, а також пульпа флотації (хвости флотації). Характеристики цих матеріалів приведені в табл. 7.7. Устаткування хлорування розміщене між основним і контрольним ставками. Всі зливи аж до зливання в річку рухаються самопливом. Злив хвостосховища (3,9 м³/хвил.) в період з травня по жовтень через контрольний ставок направляють в річку. У початковому зливі при рН 8...9 зазвичай міститься 15...25 мг/дм³ As і 10...20 мг/дм³ CN⁻.

Таблиця 7.7 Склад зливів, що поступають в хвостосховище на фабриці "Йеллоунайф" (Канада)

Вид зливу	Витрата, дм ³ /хвил.	Вміст, мг/ дм ³	
		As	CN
Хвости флотації	1510	—	—
Розчини промивки недогарків і пилу	400	160	0,7
Розчини ціанування пилу	12	12000	500
Розчини ціанування недогарку	19	10	350
Шахтні води	1200	7	0,6

Протягом літнього періоду середня концентрація миш'яку і ціанід - іонів в стоках після контрольного ставка відповідно 0,5 і 0,15 мг/дм³ (при нормативах 0,5 і 2,0 мг/дм³), залишковий вміст хлору 1 мг/дм³. Установа хлорування містить три реактори, рис. 7.1. Обробку зливу 5 %-ою вапняною пульпою і розчином, що насичено хлором, проводять в першому реакторі при постійному перемішуванні. Витрата вапна регулюється автоматично залежно від рН в реакторі (оптимальна величина 10,5...115).



1 – ставок-збірник ; 2 – хвостова дамба; 3 – цикл подрібнення; 4 – цех обробки води; 5 – чисті осади (їх кількість приймається рівним витратам за рахунок випаровування); 6 – чисті осади і фільтрат; 7 – витрати за рахунок просочування у ґрунт

Рисунок 7.1 – Середньорічний баланс води на фабриці «Грей Голок» (Канада)

Вузол приготування пульпи вапна складається з шістдесяти-тонного бункеру, живильнику, агітатору для приготування пульпи і шламового насосу, продуктивність якого знаходиться залежно від величини рН. Хлоровмістний розчин отримують в хлораторі. Дозування змінюється автоматично залежно від величини окислювально-відновлювального потенціалу. Хлор доставляють в рідкому вигляді в резервуарах ємністю 1 т.

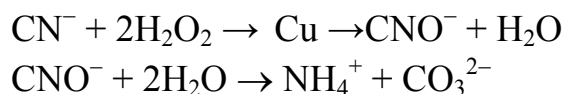
У другому реакторі при додаванні 20 %-ного розчину сульфату заліза відбувається осадження миш'яку. Регулювання рН на рівні 8,5 досягається додаванням 98 %-ної H_2SO_4 , що подається насосом із сталевого резервуару ємністю 13 м^3 . Розчин сульфату заліза готують 1...2 рази на добу.

У третьому реакторі, в який вводять 0,1 %-ний розчин аніонного поліелектроліту, при перемішуванні відбувається відстоювання тонких суспензій, що утворюються в другому реакторі.

Для приготування пульпи вапна і розчинів сульфату заліза і аніонного поліелектроліту використовують частину зливу після третього реактору.

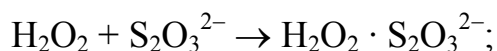
7.2.3. Окислення пероксидом водню

Цей метод порівняно нещодавно почав використовуватися в промисловому масштабі. У основі методу лежать реакції:



Для нормального протікання цих реакцій необхідно мати каталізатор, такий, як Cu^{2+} . Окислювальний процес, що розроблено фірмою "Дегусса" (Німеччина), використовується на фабриці "Ок Теді" в Папуа-Нова Гвінея з 1984 р. На фабриці діє вугільно-сорбційна технологія для витягування золота, пероксид водню додається прямо в хвостову пульпу. Метод також застосовують на двох канадських підприємствах (Тек-Корона і Кон). Різновидом методу є "Кестоун-процесс" фірми "Дюпон", відповідно до якого ціанід селективно розкладається у присутності тіоціанату. Реагент є сумішшю, що містить 41 % H_2O_2 , 5...10 мг/дм³ формальдегіду і 5 мг/дм³ міді. Процес ведуть при рН 8,5...10 і температурі біля 300 °С. В результаті обробки вміст ціаніду в розчині зменшується до 0,2 мг/дм³. Американське Гірське Бюро розробило метод видалення з розчинів важких металів і міцних ціаністих комплексів. Метод включає реалізацію трьох послідовних стадій:

- хімічна взаємодія ціанід-іонів з 2...3 М H_2O_2 і 3...4 М тіосульфатом (рН8):



- осадження і флокуляція осадку, для чого додають сіль чверткової амонієвої основи, сульфат двовалентного заліза і флокулянт;
- фільтрацію.

Звідси видно недоліки методу – його складність і періодичність. Для окислення ціанідів випробувані також такі сильні окислювачі пероксидного типу, як кислота Каро, надоцетова кислота, персульфат амонію, перборати, перкарбонати, органічні пероксидні сполуки, а також перманганат калію і з'єднання хрому (VI) у вигляді відпрацьованих гальванічних розчинів. Загальними недоліками цих з'єднань є тривалість і екзотермічний характер реакцій. Встано-

влено, що іони Cu^{2+} і Ni^{2+} є хорошими каталізаторами окислення пероксидами. Відмічена також каталітична дія силікатів лужних металів, зокрема рідкого скла. Залишковий вміст ціанід-іонів після обробки пероксидами складає $0,1 \dots 1,0 \text{ мг/дм}^3$ і в середньому вище, ніж при обробці гіпохлоритом.

7.2.4 Обробка активним вугіллям

Встановлено, що ціанід-іони можуть розкладатися активним вугіллям у присутності двовалентної міді, як каталізатору; в результаті утворюються ціанат-іони. При подальшому додаванні каталізатору відбувається гідроліз ціанатів до аміаку і вуглекислого газу. Для досягнення максимальної ефективності оброблюваний розчин повинен містити мало суспензій і невеликі концентрації металів; процес ведуть при $\text{pH } 6,5 \dots 8,0$, безперервному додаванні міді і надлишку кисню в розчині. Випробуване вугілля типу "Фільтра-сорб" виробництва "Келгон Корпорейшн" (США).

7.2.5 Обробка сульфідом заліза

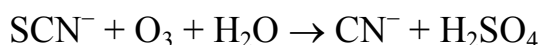
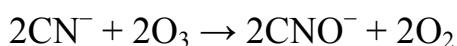
Фірма "Камінко" (Канада) розробила метод розкладання ціанідів у вільній і розчиненій формах за допомогою сульфіду заліза. Обробка триває $15 \dots 60$ хвил. При $\text{pH } 7 \dots 8,5$ кількість сульфіду, що додається, повинна в три рази перевищувати кількість загального ціаніду. Сульфід заліза у вигляді осадку отримують, змішуючи сульфат заліза з розчинним сульфідом; сульфідна суспензія додається прямо в розчин, або він може просочуватися через шар сульфіду заліза. Час перколяції близько 24 год. Процес використовують на заводі «Камінко» в північній Канаді, показники очищення приведені в табл. 7.8.

Таблиця 7.8 – Ефективність застосування очищення сульфідом заліза

Елемент	Вміст, мг/дм^3	
	Початковий розчин	Розчин після обробки
$\text{CN}_{\text{заг}}$	–	0,3
As	750	0,7
Fe	140	–
Cu	50	0,3
Zn	155	0,04

7.2.6 Озонування

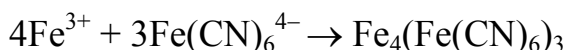
Цей метод використовують для обробки стічних вод на більше, ніж тисячі виробництв в світі, в основному в цілях дезинфекції і стерилізації. Озон отримують, обробляючи електричним струмом повітря або кисень. Швидкість розкладання ціаністих комплексів залежить від їх міцності - комплексні з'єднання нікелю, цинку і міді окислюються легко, тоді як комплекси заліза розкладаються повільно навіть при підвищених температурах. Відмічено, що швидкість розкладання ціанідів росте при підвищенні лужності і наявності в розчині іонів двохвалентної міді. Реакції розкладання ціанід-, ціанат- і роданід-іонів приведені нижче:



Завод "Хоумстейк" в США використовував цей метод, але надалі від нього відмовився з-за ряду складнощів, головним з яких виявилася неможливість добитися регламентованих значень ГДК ціаніду в стоках. Крім того, висока вартість капітальних витрат в порівнянні з методом хлорування, а підвищення цін на електроенергію збільшило експлуатаційні витрати. Разом з тим, метод використовують на ряді золотовитягувальних фабрик в Канаді.

7.2.7 Осадження берлінської блакиті

Метод заснований на конверсії CN^- іонів в іони фероціаніду за допомогою обробки розчину великою кількістю (100 мг/дм^3) сульфату тривалентного заліза. Підсумком є випадання в осад берлінської блакиті.



Концентрація загального ціаніду при експериментах на синтетичних розчинах знижувалася до $0,01 \text{ мг/дм}^3$, проте для обробки заводських розчинів, що містять більше $100 \text{ мг/дм}^3 \text{ SCN}^-$, метод не був ефективним.

7.2.8 Бактеріальне окислення

Цей метод, в принципі, має переваги, як технічного, так і економічного характеру перед звичайними хімічними методами. Концентрація ціанід-іонів (за винятком заліза) при використанні цього методу може бути понижена практично до нульової. "Хоумстейк Майнінг Компані" протягом п'ятнадцяти років успішно використовує біологічну обробку стічних вод на фабриці в Південній Дакоті (США). На обробку поступають як стоки поточного виробництва, так і води з хвостосховища. Різниця температур цих розчинів може досягати 50 град., значення рН для заводських стоків 5...5,6, а для вод хвостосховища – 7...9,5. Процес здійснюється в дві стадії: на першій відбувається окислення ціанід- і роданід - іонів до CO_3^{2-} , SO_4^{2-} і NH_4^+ з використанням природних мікроорганізмів, адаптованих до ціаніду і роданіду. На другій стадії використовують анаеробні бактерії "Нітросомонас" і "Нітробактер". Розкладання ціанід- і роданід - іонів закінчуються на перших 24-х контакторах (всього їх 48), метали, після деструкції комплексів, абсорбуються бактеріями. Соду і фосфорну кислоту додають для забезпечення живильного середовища для бактерій при нитрифікації, як флокулянт при згущуванні використовують хлорид двовалентного заліза. Контакттор виготовлено з пластмасового корпусу, кришки і п'яти приводних дисків діаметром 3,65 м. Частота обертання дисків від 0,5 до 1,5 хвил⁻¹. Одноразове завантаження біомаси в контакттор – 18 кг. Склад початкових розчинів приведено в табл. 7.9, а результати біологічної обробки – в табл.7.10.

Таблиця 7.9 – Склад стічних вод на фабриці "Хоумстейк"

Речовина	Концентрація, мг/дм ³	
	Заводські стоки	Вода хвостосховища
Ціанід загальний	0,1...0,5	7...30
Роданід	1...16	110...240
Залізо	0,1...10	1,5...6
Мідь	0,07...1,6	1,4...6
Нікель	0,01...0,04	0,2...0,4
Цинк	0,01...0,1	0,01...1,5
Аміак	5...6	<1
Фосфор	сліди	сліди

Таблиця 7.10 Результати біологічної обробки стоків (мг/дм³)

Речовина	Дослідницький завод		Завод, що діє	
	початковий розчин	розчин після обробки	початковий розчин	розчин після обробки
Ціанід загальний	6,5	0,35	2	0,3
Роданід	60	1	50	<0,1
Аміак	6	0,5	—	0,1
Мідь	1	0,04	1	0,05
Тверда фаза	—	—	—	< 10

7.2.9 Обробка сірчистим газом

Спосіб знешкодження ціанідів фірми "ІНКО" (Канада) включає обробку розчину сумішшю сірчистого газу з повітрям як окислювачем, вапном, як регулятором рН і розчином, що містить мідь, як каталізатор. В порівнянні з процесом знешкодження стоків лужним хлоруванням експлуатаційні витрати нижче на 3,5 дол./т руди. Метод очищення ціаністих стоків сірчистим газом включає барботаж газоповітряною сумішшю із вмістом 2...5 % SO₂ через стоки, що очищаються, в резервуарі змішувача протягом 10...30 хвіл. При цьому під впливом сірчистого газу і кисню повітря відбувається окислення ціаніду до ціанату, який в декілька тисяч разів менш токсичний:



Ще однією перевагою процесу є виборче видалення CN⁻-іонів у порівнянні з SCN-іонами, які менш токсичні, чим ціанід, проте, як правило, присутні в промислових стоках у великих кількостях. При хлоринації і озонуванні така вибірковість відсутня, що приводить до високих витрат реагентів. Відмінністю процесу ІНКО від звичайного процесу осадження нерозчинних ціанідів є те, що осідає тільки комплекс заліза, а решта ціаністих з'єднань (включаючи вільний ціанід) розкладається за рахунок окислення. Стоки деяких золотовитягувальних фабрик містять достатню кількість міді, що використовується в процесі ІНКО як каталізатор. Якщо міді в стоках немає або її мало, додають сульфат міді. Процес ІНКО дозволяє знижувати концентрацію простих і складних ціанідів в розчині до

рівня 0,1 мг/дм³. Ступінь окислення в процесі ІНКО складає 99,9 %, включаючи комплексні ціаніди цинку, міді, нікелю, кобальту, а також фероціаніди, які не руйнуються при обробці стоків хлором в лужному середовищі. При додаванні вапна до рН 7...10 метали осідають у вигляді гідроксидів. Витрата реагентів на 1 кг ціанідів складає в середньому 3,1 кг SO₂ і 5,2 кг Ca(OH)₂. У розчин вводиться суміш сірчистого газу (2...5 %) з повітрям, концентрація міді в розчині становить близько 50 мг/дм³, рН 9...10. Як "носії" сірчистого газу зазвичай використовують сульфід і мета-бісульфід натрію. Модифікований метод використовують на декількох підприємствах Канади, що відмовилися від застосування хлоринації.

Так, на заводі "Кембелл Ред Лейк" (пров. Онтаріо, Канада) для видалення ціанідів використано два реактори, розподіл газоповітряної суміші здійснюють за допомогою пристроїв флотації. Повітря з доданим до нього сірчистим газом або бідні випалювальні гази, що містять близько 1 % SO₂, подають в реактори за допомогою повітродувки. Процес дозволяє знижувати концентрацію ціанід-іонів в промислових розчинах з 600...900 мг/дм³ до менше 1 мг/дм³. Ступінь використання сірчистого газу досягає 80 %, залишкова концентрація металів в розчинах не перевищує 1 мг/дм³ (табл.7.11). У цій же таблиці приведені дані, що характеризують показники процесу ІНКО, який використовується на трьох золотовитягувальних фабриках в провінції Британська Колумбія (Канада).

Таблиця 7.11 – Показники процесу ІНКО знешкодження ціаністих стоків

Фабрика	Характеристика розчинів (пульп)	Вміст, мг/дм ³					Розподіл ціанідів, %
		CN ⁻	Cl	Fe	Ni	Zn	
"Кемпбелл Ред Лейк" (випробування)	Початковий розчин	665	62	35	50	78	100
	Розчин після двохстадійної обробки	0,7	0,5	0,2	0,2	0,2	0,1
"Скотті Гоулд Майнз"	Початковий розчин	450	35	1,5	–	66	75
	Оброблений розчин	0,1...2,0	1...10	<0,5		0,5...2,0	0,4

Продовження табл. 7.11

"Скотті Гоулд Майнз"	Пульпа циклу подрібнення (55 % твердого)	115	17	0,7	–	18	25
	Оброблена пульпа (35 % твердого)	0,1...1,0	0,2...2,0	<0,3	–	<0,1	<0,5
"Бейкер"	Пульпа циклу подрібнення і пульпа із зумпфів	240	20	6	–	90	100
	Оброблена пульпа	<0,3	1	0,3	–	<0,2	0,2
"Леднер Крик"	Початковий розчин	1500	350	75	–	–	84...91
	Пульпа циклу подрібнення	11...19	13...15	3	–	–	9...16
	Розчин і пульпа після сумісної обробки	0,3...2,0	0,5...5,0	0,3	–	–	<2

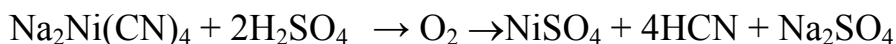
7.2.10 Підкислення

Цей спосіб, відомий як метод Мілс-Кроу, полягає в тому, що розчин, який містить ціаніди, підкисляють сірчаною кислотою. Силічну кислоту, що виділяється, уловлюють в адсорберах, після чого переводять у форму ціаніду натрію для повернення в процес. Фероціаніди і роданід при цьому не розкладаються, проте можуть бути повністю зв'язані скріпленням в комплекси з міддю або цинком. Цей метод використовують вже більше 40 років на фабриці "Флін Флон" (Канада), де регенерується понад 90 % ціаніду, а також на фабриках "Пачука" (Мексика) і "Емперор Гоулд" (Фіджі). Підкислення розчинів з одночасною аерацією дозволяє понизити вміст ціанідів в стоках до прийнятних значень 0,1 мг/дм³. При повторній нейтралізації кислих розчинів осаджуються миш'як, мідь, нікель і цинк. Якщо в початкових розчинах висока концентрація важких металів, кальцію, сульфатів і роданіду, вони проявляють тенденцію до осадження в кислому середовищі. Тому такі стоки фільтрують до їх надходження на аерацію для запобігання замулюванню апаратури колонного типу. Необхідна вихідна концентрація

ціанідів досягається за 2...4 год. при рН 2,5...3. Процес характеризується наступними реакціями (на прикладі ціаніду нікелю):



При аерації:

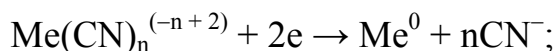


Температура кипіння HCN складає 26 °С за тиском 100 кПа. Витрата сірчаної кислоти при використанні методу складає 0,9 кг/т розчину, витрата вапна (при нейтралізації) – 0,5 кг/т. Розчинні з'єднання, що залишаються у фінальному розчині, містять тільки іони SO_4^{2-} , SO_3^{2-} і Ca^{2+} . Роданід-іони виводяться з розчину у вигляді осаду CuSCN.

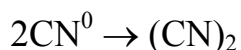
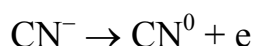
7.2.11 Електрохімічна обробка

Цей спосіб розкладання ціаністих з'єднань (окрім фероціаніду) має три різновиди:

1) електровідновлення:

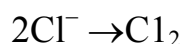


2) електроокислення:

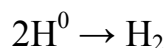
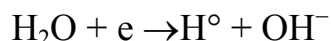


3) електрохлоринація:

На аноді



На катоді



При електровідновлювальному методі комплексні ціаніди дисоціюють, в результаті чого метали осідають, а ціанід регенерується. Електрохлоринація може бути застосована, якщо в початковому розчині є хлориди. У промисловому масштабі зазвичай використо-

вують другий і третій варіанти. При електрохімічній обробці руйнування ціанідів здійснюють безпосереднім анодним окисленням або анодним окисленням у присутності NaCl. Оптимальні параметри безпосереднього анодного окислення ціанідів: щільність струму 150...300 А/м², тривалість близько 20 год., анод – з графіту, свинцю або магнетиту. При окисленні у присутності NaCl концентрація хлорид-іонів повинна в 3...5 разів перевищувати концентрацію ціанідів; анод – платиновий, катод – з нержавіючої сталі. Вихід по струму 60...80 % при витраті енергії 15 кВт·год/кг ціанідів, оптимальна величина рН близько 10,5. Швидкість процесу окислення зменшується із зниженням концентрації ціанідів, при початковому вмісті ціанідів 20 г/м³, тривалість електролізу 3...3,5 год. При дуже високій концентрації ціанідів у воді потрібне комбіноване очищення: електрохімічне окислення з подальшим хлоруванням.

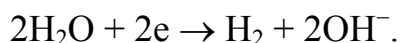
В університеті м. Саутгемптон (Великобританія) розроблена установка для очищення промислових стоків від металів з одночасним окисленням ціанідів, названа біполярним зрошуваним баштовим реактором (BTTR). BTTR є баштою з пластмаси з електропровідними насадками (наприклад вугільні кільця Рашига або вугільні перфоровані плити), укладеними шарами, які розділяють пластмасовою сіткою. Стік, що очищається, подається у верхню частину башти через розбризкуюче сопло і стікає вниз, утворюючи тонку плівку на поверхні насадок. На башту подається напруга з розрахунку 2...3 В на кожен шар насадок; в результаті кожен шар стає біполярним: одна сторона набуває позитивного заряду, інша — негативного по відношенню до води. На катодних ділянках шарів виділяється метал, а на анодних відбувається послідовне окислення ціанідних комплексів до CO₂ і азоту. Кількість шарів насадок близько 100, і необхідна сумарна напруга порядку 240 В. Таким чином, BTTR може житись від електромережі після випрямлення струму. Оскільки реактор діє як конденсатор великої ємності, стабілізації струму не вимагається. При обробці ціанідних стоків відновлення металів відбувається, головним чином, в нижній частині башти після руйнування ціанідних комплексів і звільнення іонів металів. В міру необхідності в заповненій розчином башті міняють полярність

електродів для розчинення виділеного металу і отриманий порівняно концентрований розчин повертають у виробництво. З-за постійних втрат вугілля, що відноситься водою, насадки повинні замінюватися кожні 6 місяців. Перевагами ВТТР в порівнянні з іншими подібними установками є відсутність рухомих деталей, простота конструкції, дешевизна (приблизно удвічі дешевше), живлення від електромережі, висока ефективність витягування металів при початковій концентрації декілька міліграм на кубічний дециметр. ВТТР рекомендується використовувати як у водооборотних системах, так і для очищення від токсичних металів води перед зливом. Крім того, ВТТР може застосовуватися для очищення промстоків від органічних сполук.

Оскільки при ціануванні золото- і срібловмістних руд близько 50 % ціаніду безповоротно втрачається за рахунок утворення тіоціанатів, запропоновано спосіб електрохімічної регенерації реагентів. У основі способу лежать реакції електроокислення тіоціонат-іонів до ціанід- і сульфат-іонів:



і відновлення води на катоді:



Сумарну реакцію можливо представити у вигляді



7.2.12 Іонообмінна сорбція

Використання цього методу дозволяє понизити концентрацію ціанід-роданіт-іонів до 0,1...1 мг/дм³ (аніоніт Емберлайт IRA-400), витягувати сорбцією до 99 % міді, нікелю і цинку (катіоніт Емберлайт IRA-120) і регенерувати ціанід. При проведенні досвідчених випробувань канадською фірмою «Кенмет» оброблюваний розчин послідовно проходив через батареї з чотирьох аніонообмінних і двох катіонообмінних колон з нерухомим шаром смоли. У аніонообмінній секції відбувалася сорбція металовмістних комплексів і вільного ціаніду. При десорбції 1 %-ною H₂SO₄ комплекси розклада-

лися і елюат, що містить метали і синильну кислоту, пропускали через катіонообмінну секцію, де метали сорбували. Синильна кислота, проходячи через колони, поглиналася лугом з утворенням NaCN. Десорбцію металів з катіонообмінної смоли проводили розчином NaCl. Після випробувань методу в безперервному режимі на ціанідвмістних стоках шести канадських золотовитягувальних фабрик було визначено, що промислова реалізація стримується економічними і деякими технологічними причинами, процес, разом з тим, віднесено до розряду перспективних.

Також в Канаді розроблені технології іонообмінного витягання комплексних ціанідів заліза із стоків. Проведені укрупнені досліді на синтетичних і реальних розчинах (табл. 7.12). Як сорбент використано сильноосновний аніоніт Емберлайт IRA-958, що відрізняється високою селективністю до комплексних ціанідів заліза. У синтетичних розчинах комплексних ціанідів заліза загальна ємність сорбенту досягала 34 мг/см³. Присутність ціанідів міді і цинку зменшувала ємність сорбенту по ціаніду заліза до 5...8 мг/см³ при сумарній ємності по ціаніду 19...27 мг/см³.

Таблиця 7.12 – Вміст ціанідів, заліза, цинку і міді в стоках золотовитягувальних фабрик, мг/дм³

Компонент	Розчин без золота		Злив хвостосховища	
	до знешкодження	після знешкодження	до знешкодження	після знешкодження
Ціанід (загальний)	365...385	54...60	21...27	13...15
Ціаніди, дисоціюючи в слабких кислотах	290...300	1,0	10...11	1,0
Залізо	25...30	17...22	5...8	4...7
Цинк	60...68	0,2	0,03	0,02
Мідь	180...210	0,5	8-12	1,0

При сорбції із знешкоджуваного хлоруванням розчину, що не містить золото, ємність сорбенту по ціаніду заліза зростала до 14 мг/см³, а при сорбції із знешкоджуваного зливу хвостосховища – до 20 мг/см³. Залишковий вміст ціанідів після сорбції із знешкоджуваного розчину і зливу хвостосховища становить відповідно 3,3 і 0,6 мг/дм³. Регенерацію сорбенту проводили 15 %-ним розчином NaCl. При цьому після першої регенерації сорбент втрачає, як правило

~25 % початковій ємності. У кожному з подальших циклів ємність сорбенту знижувалася приблизно на 1 %. Для знешкодження ціанідних стоків запропоновано також методи, що засновані на обробці альдегідами, високотемпературному спалюванні і діалізі. В табл. 7.13 приведені дані, що характеризують вартість реалізації і експлуатації деяких використовуваних методів очищення стічних вод від ціанідів.

Таблиця 7.13 Порівняльна вартість деяких процесів, що використано для виділення ціанідів

Параметр	Підкислювання – сублімація – нейтралізація		Іонний обмін	Хлорина- ція	Озону- вання
	Окре- мий цех	Вбудова- ний цех			
Капітальні витрати, тис. дол.	347	243	193	62	162
Експлуатаційні витрати, тис. дол.	8100	8100	16900	38500	1000
-електроенергія	86000	84500	8500	1300	14100
- заробітна плата	86000	86100	86100	28700	28700
-ремонт	17200	12100	6500	3300	7500
-накладні витрати	85200	80200	73200	25400	30800
-знос за 20 років (без амортизації)	17300	12100	8500	2900	8100
Регенерація NaCN	17300	17300	17700	Н	Н
Прямі експлуатаційні витрати, дол./рік	282600	265800	182000	100100	90200
Залишкова концен- трація CN ⁻ , мг/дм ³	1	1	0,1	0,15	0,1

7.2.13 Очищення від миш'яку

Для знешкодження миш'яквмістних стоків золотовитягувальних фабрик розроблено ряд методів, що включають осадження (соосадження), сорбцію на різних природних і синтетичних іонообмінниках, рідинну екстракцію. Разом з тим, в промисловому масштабі використовують тільки осаджувальні методи. Зокрема, осадження миш'яку вапном при рН 12 дозволяє понизити його концен-

трацію в стоках до 1 мг/дм^3 , осідання $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ і $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, що проте утворюються, в природних умовах розкладаються до CaCO_3 . Показано, що в хвостосховищах швидкість розкладання можна контролювати по питомій швидкості виділення вуглекислого газу, яка складає $10 \text{ моль}/(\text{м}^2 \cdot \text{рік})$. Приблизно аналогічний рівень залишкової концентрації миш'яку отримують, обробляючи стоки сумішшю солей дво- і тривалентного заліза. Подальше аерування і нейтралізація стоків вапном до $\text{pH } 7 \dots 8$ дозволяють понизити вміст миш'яку до 1 мг/дм^3 . Модифікацією цього методу є осадження миш'яку у вигляді з'єднання, що містить фосфати і арсенати, при $\text{pH } 8,2 \dots 9,8$. Перспективними для стоків золотовитягувальних підприємств є способи осадження миш'яку у вигляді арсената барію, а також у вигляді сульфїду шляхом додавання H_2S або NaHS . Розчинність сульфїду миш'яку при $\text{pH} < 4$ мала ($0,001 \text{ мг/дм}^3$), при значеннях $\text{pH} > 4$ розчинність росте з-за утворення комплексного аніона $\text{As}_3\text{Sb}_6^{3-}$. Тільки три з'єднання в результаті безпосередньої обробки дозволяють понизити вміст миш'яку в стоках до рівня ГДК: $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$, $\text{CaPO}_4 \cdot \text{AsO}_4$ і As_2S_3 .

7.2.14 Оборотно́е водопостачання

Проблема знешкодження стічних вод у багатьох випадках вирішується значно простіше при обробці руд з оборотним використанням вод. Оборотно́е водопостачання – основний спосіб скорочення витрати чистої води на обробку руд. Таким чином, питання знешкодження стічних вод і оборотного використання вод взаємозв'язані. Повний водооборот полягає в знешкодженні і скиданні всіх стічних вод в хвостосховище, з подальшим поверненням зливу хвостосховища в технологічний процес. Повного або часткового знешкодження стічних вод можна досягти їх змішуванням із стічними водами інших підприємств, твердими відходами або природними речовинами. Так, лужні стічні води можна нейтралізувати кислотами (шахтними водами), а також димовими газами; для знешкодження стічних вод доцільно використовувати золу ТЕЦ, шлаки, відходи алюмінієвої промисловості, глинисті шлами. В процесі об-

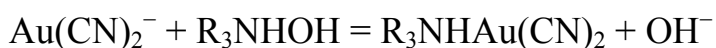
робки руд часто утворюються стічні води двох видів – сильнозабруднені і слабозабруднені. Це стічні води перед знешкодженням можна об'єднувати, знижуючи тим самим концентрацію шкідливих речовин в сильнозабруднених стічних водах. Але частіше доцільніше для сильнозабруднених стічних вод організовувати локальне чищення.

Контрольні питання до глави 7

25. Які метали входять у групу благородних ?
26. Світовий рівень здобичі золота, срібла та МПГ?
27. Основне джерело здобичі БМ у XX віці ?
28. Якими способами здійснюється процес амальгамування?
29. Застосування БМ ?
30. Валютна функція БМ ?

8 РІДИННА ЕКСТРАКЦІЯ ЗОЛОТА І СРІБЛА З ЦІАНІСТИХ РОЗЧИНІВ І ПУЛЬП

Дослідження, що були проведені для витягування золота з ціаністих розчинів, припускали, в першу чергу, розробку технології, яка використовує такі переваги рідинної екстракції, як селективність, висока ємність екстрагентів, висока швидкість витягування металів, легкість автоматизації і ін. У ранніх дослідженнях для витягування ціаністих комплексів золота використовували трибутилфосфат (у кислому середовищі). Було показано, що при цьому утворюється сольватне з'єднання. У пізніших роботах застосовували триоктиламін (ТОА) і чверткові амонієві з'єднання (ЧАЗ), найчастіше триалкілбензіламоній хлорид, що є типовим аніонообмінником. Ці екстрагенти застосовуються в суміші з розчинниками, які використовують граничні або ароматичні вуглеводи. На практиці зазвичай розбавляють екстрагенти очищеним гасом або трихлоретиленом. Для розчинення твердих екстрагентів з високою молекулярною масою необхідно введення до складу органічної фази розчинників. Як правило, це органічні спирти, зазвичай ізоаміловий або октиловий (5...10 %). Не дивлячись на численні дослідження, що присвячені рідинній екстракції золота і срібла з ціаністих розчинів амінами і ЧАЗ, ці процеси не знайшли промислового застосування. За допомогою амінів можна селективно витягувати золото і срібло з лужних ціаністих розчинів, що містять залізо і цинк. Так, 10 %-вий розчин ТОА в гасі за один ступінь екстрагує 94,8 % Au з розчинів з рН = 12, що містять 0,035...0,060 % NaCN і 0,014...0,018 % CaO; золото і срібло витягуються кількісно при їх початковому вмісті до 2,5 і 3 г/дм,³ відповідно. Екстракція протікає по обмінному механізму без кінетичних утруднень:



За певних умов за допомогою амінів можна розділити золото і срібло. Добрі результати отримані при використанні ЧАЗ, хоча відмічена їх схильність до емульгування. Введення бензильного радикалу підвищує ступінь витягування золота; цьому ж сприяє збільшення довжини алкільних радикалів. На екстракцію срібла вплив

цих чинників менш помітен; коефіцієнт розподілу срібла, разом з тим, росте при збільшенні числа радикалів в молекулі ЧАЗ з кількістю вуглецевих атомів 7 і більш. Можлива селективна екстракція золота з кислих ціаністих розчинів кисневмісними екстрагентами, проте в цьому випадку процес ускладнюється виділенням синільної кислоти і утворенням нерозчинних простих ціанідів золота.

Разом з інтенсивним розвитком сорбційно-безфільтраційних методів і їх впровадженням на металургійних виробництвах виконувалися достатньо серйозні дослідження рідинної екстракції металів з пульп, проте при спробах реалізації цього процесу в більшості випадків відмічені високі втрати органічної фази. Якщо втрати іонообмінних сорбентів при безфільтраційному процесі складають 0,07...0,3 кг/т руди, то при рідинній екстракції втрати екстрагентів досягають 5...10 кг/т. Основними причинами втрат органічної фази при екстракції металів з пульп є: винесення з скидною пульпою, що викликається чисто технологічними причинами, наприклад, недостатнім часом розшарування фаз; утворення емульсій, що важко розшаровуються і стабільних, які складаються з трьох фаз, — водної, органічної і твердої; адсорбція на твердій фазі. Ці причини роблять в даний час процес екстракції металів з пульп, що містять 30...50% твердої фази, неекономічним.

Необхідно відзначити, що навіть при екстракції з розчинів в реальній системі утворення суспензій може виникнути декілька причин: наприклад, грибкові організми і бактерії, тверді частинки в початковому розчині. Для кожного заводу і цеху утворення суспензій і боротьба з ними представляють індивідуальну проблему, проте є деякі загальні закономірності. Так, відмічено, що присутність повітря в розчинах, що переробляються, завжди підсилює шкідливий вплив суспензій, тому необхідно усувати лійкоутворення в зоні змішування і зменшувати захоплення повітря в переливних порогах. Зазвичай суспензії накопичуються на міжфазній поверхні, забруднюють її і ослаблюють здатність крапель зливатися — апарат "захлинається". Винесення суспензій в рафінат приводить до збільшення втрат органічної фази, оскільки суспензії в значній кількості утворюють емульсію, що не розшаровується. Винесення органічної фази з водним рафінатом після реекстракції може привести до

ускладнень при подальшому електролізі, погіршуючи якість осаду металу. Для усунення подібних явищ відділяють суспензії, що накопилися на поверхні розділу, відсисаючими пристроями або дротяними сітками. Органічну фазу потім відокремлюють від суспензій відстоюванням або центрифугуванням. Для витягування органічної фази з рафінату його можна пропускати через скловату або інший матеріал з розвиненою поверхнею. Проте на практиці подібні пристрої часто забиваються суспензіями і твердими частинками, які присутні в рафінаті, що приводить до необхідності частої заміни фільтруючого матеріалу. Коли заміну необхідно проводити частіше одного разу за 10 днів, застосування цього виду розділення рідких фаз економічно недоцільно. В той же час для розчинів цей процес можна використовувати, оскільки він дозволяє понизити винесення органічної фази до 0,0005 % незалежно від її вмісту в початковому розчині.

Питання про уловлювання органічної фази може бути вирішено також за допомогою апаратури флотації. Машини флотацій застосовуються в даний час за кордоном в промислових схемах витягування екстракцією міді. Робота флотомашин залежить від кількості органічної фази в розчині (звичайно це електроліт, що виводиться із стадії реекстракції). Флотацію вигідно застосовувати при великому значенні віднесення, оскільки органічна фаза в цьому випадку допомагає флотації, діючи як реагент флотації. У машинах флотації можна ефективно очищати розчини, що містять до 0,1 % органічної фази. Для цих розчинів оптимальний час флотації 4...6 хвил., а для розчинів, що містять 0,005...0,01% органічної фази, 2...3 хвилини. В результаті обробки флотацією витрати, що пов'язані з втратою розчинника винесенням, зменшуються в 30...40 разів. Встановлено, що втрати, обумовлені винесенням, приблизно в 4 рази більше втрат, викликаних розчиненням органічної фази у водній. В кінці п'ятдесятих років минулого століття з'явилися роботи, які присвячено вивченню різних чинників, що впливають на втрати органічних розчинників в апаратурі екстракції, і питанням, які пов'язані з виникненням і руйнуванням емульсій при рідинній екстракції металів. Зокрема, визначено, що збільшення вмісту твердого в пульпі до 50% приводить до збільшення втрат, подальше зростання

щільності викликає зменшення винесення екстрагенту. На цій підставі було розроблено так званий метод замісу, відповідно до якого руду вологістю 5...10 % подрібнювали і піддавали кислотному вибуговуванню сумісно з екстракцією в апаратах типу лопатєвих змішувачів. З рудних кеків екстрагент витягували одним з трьох способів: відгоном при нагріванні, відмиванням гасом або репульпацією водою. Хоча підбір щільності пульпи і дає позитивний ефект, проте вирішити таким чином проблему зниження втрат екстрагенту до прийнятних значень не вдалося.

Дослідження впливу розбавлення пульпи на винесення екстрагенту показали, що при десятиразовому розбавленні пульпи водою досягається зменшення віднесення екстрагенту до $4 \text{ дм}^3/\text{т}$ твердого, що не є достатнім для промислового використання процесу, враховуючи і нетехнологічність різкого збільшення об'ємів водної фази при розбавленні. Спроби понизити втрати екстрагенту шляхом додавання до пульпи перед контактом з органічною фазою поверхньо-активних реагентів дали частковий ефект. Наприклад, при введенні лігніносульфонату амонія 5 кг/т втрати знизилися з 76 до $34 \text{ дм}^3/\text{т}$. Для подальшого зниження втрат органічної фази було запропоновано розбавляти скидну пульпу водою. Зменшення винесення екстрагенту до $3,8 \text{ дм}^3/\text{т}$ було досягнуто лише при десятиразовому розбавленні пульпи; ясно, що подібний прийом може бути використано лише у виняткових випадках. Перевірено вплив на втрати органічної фази за рахунок емульгування різних депресорів і флокулянтів. У табл. 8.1 приведені деякі результати цього дослідження на прикладі третинного аміну.

Обмеженість приведених даних утрудняє оцінку техніко-економічної ефективності процесу деемульгування за допомогою вказаних реагентів, проте можна припустити, що досягнуте зниження втрат аміну є недостатнім. У тій же роботі наведено приклад найбільш вдалого використання реагенту-деемульгатору (рибний клей). Відповідно до розроблених рекомендацій початкову пульпу, що містила 30 % твердого, заздалегідь обробляли реагентом з розрахунку $0,91 \text{ кг/т}$ руди.

Таблиця 8.1 – т Випробування деяких реагентів проти утворення три-фазних емульсій

Назва	Характеристика	Іонна природа	Витрата, г на 1 т руди	Зниження втрат аміну %
Dispersonal 4412	Емульсія поверхньоактивного реагенту	Катіонний	227	35
Антівспінювач 60	Силіконова емульсія	Неіонний	91	51
Alchem2214	Органічний реагент-пасиватор	Даних немає	227	53
Jaguar MDD	Оброблена гуарова смола	Неіонний	227	40
Декстроза	Оброблена декстроглюкоза	те ж	227	34
Сахароза	Столовий цукор	те ж	227	56
Желатин	Протеїн	те ж	227	31
Клей “Swift 192»	Протеїн, тваринний клей	те ж	227	38
Клей “Swift 164»	Теж	те ж	227	74
Рідкий клей “La Pages”	Протеїн, рибний клей	те ж	227	74

Потім пульпа поступала в колону пульсації, де контактувала з органічною фазою (0,1 М розчину аламіну 336). Відмічено, що втрати аміну знизилися з 537 до 27,2 г/т твердого, тобто на 95 %. Показано, що підвищення температури і кислотності пульпи дають позитивний ефект, причому температура вище 40 °С недоцільна. Перераховані методи деемульгування стосовно пульпових процесів себе не виправдали за наступних причин:

- високі енергетичні витрати, а також витрати на реагенти – деемульгатори;
- витрати важко прогнозувати, оскільки вони залежать від такого нестійкого показника, як склад початкової руди;
- в умовах пульпового процесу загальна поверхня твердої фази настільки велика, що є постійним чинником, що максимально ускладнює протікання десорбції;
- введення додаткових операцій (обробка гасом, розбавлення водою та ін.) приводить або до попадання в хвості екстракції значної кількості органічних сполук, або до обводнення хвостів.

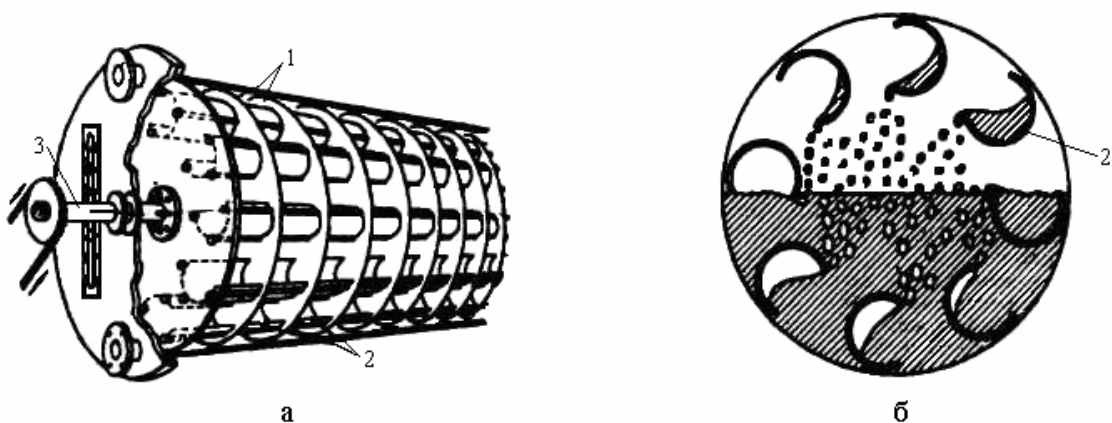
Випробувано ряд методів руйнування емульсій, стабілізованих твердими емульгаторами, частково запозичених з практики деему-

льгування при здобичі, транспортуванні і переробці нафти. До таких методів відносяться, наприклад, фільтрація через підігріті фільтри і спеціально оброблені тканини, руйнування емульсій центрифугуванням, електричним і електромагнітним способами. Крім того, що в технологічну схему вводиться додаткова операція, ці методи характеризуються низькою продуктивністю стосовно систем, що містять значні кількості твердої фази, енергоємні. На підставі проведених досліджень в даний час складається думка, що кращим виходом з положення може з'явитися не руйнування емульсії, що вже утворилася, а створення умов, при яких утворення емульсії, стабілізованої твердими емульгаторами, неможливе або принаймні утруднене. Відоме застосування колон пульсацій для безпосередньої екстракції з класифікаційних пульп, причому беруть такі амплітуди і частоти пульсації, при яких емульсія не утворюється.

У Австралії розроблено апарат для екстракції з пульп, що забезпечує менші втрати екстрагенту: пульпа рухається у вигляді плівки по поверхні решіток, які встановлено під кутом 20° , причому вони повністю покриті екстрагентом, який протитечією поступає від низу до верху назустріч пульпі. Тверді частинки не порушують поверхню розділу екстрагент – пульпа, завдяки чому вони не змочуються екстрагентом і не відбувається диспергування однієї фази в іншій, виключається небезпека захоплення і втрат екстрагенту з емульсією і знижується до мінімуму утворення міжфазної суспензії. Добре перевірен на практиці, так званий, ковшовий контактор Грассера, що зрошується, який застосовується для систем, які важко розділяються в кам'яновугільно-смоляній промисловості.

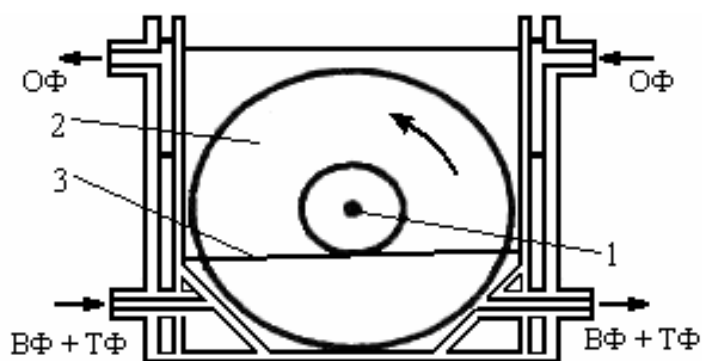
Апарат може бути застосовано для витягування металів з пульп (рис. 8.1).

Контактор має горизонтально розташовану циліндричну камеру, яка розділена на диски 1, з щілями для протиточного руху фаз (не показано). Проміж дисками є С-образні ковші 2, які рухаються за допомогою центрального валу 3. Швидкість обертання (1,5...35 об/хвил.) регулюється так, щоб не утворювалася емульсія.



а – загальний вигляд (1- диски, 2- ковші, 3- вал); б – схема дії
Рисунок 8.1 Контактор Грассера

Ще одним апаратним вирішенням проблеми може бути дисковий плівковий контактор (рис. 8.2), що складається з судини, в якій знаходиться ряд дисків, що змонтовані на загальному горизонтальному валу.



1 – вал; 2 – диск; 3 – поверхня розділу рідких фаз; ВФ, ТФ, ОФ – водна, тверда і органічна фази, відповідно

Рисунок 8.2 – Схема дії дискового плівкового контактера

Диски обертаються, підтримуючи в зваженому стані тверді частинки, і переносять закріплену на їх поверхні плівку пульпи через органічну фазу, яка розташована вище, здійснюючи таким чином масоперенос металу з водної фази в органічну. Введення і виведення пульпи здійснюється так, що потоки йдуть паралельно поверхням дисків і мають спрямованість руху ту ж, що і диски (система протитечійна). Відома модифікація плівкового дискового екстрактору; в якому для збільшення площі масообміну диски в апараті набрані в пакети і виконані на каркасі з твердого матеріалу з тканинною оболонкою. Перспективним представляється використання

для витягування золота і срібла з пульп гранульованих матеріалів, що поєднують властивості твердих сорбентів і рідких екстрагентів. Можливі наступні варіанти:

1. Просочення (імпрегнування) стирол – дівинілбензольної матриці іонообмінних смол з екстрагентом відповідного типу. Гідрофобна матриця (без активних груп) в даному випадку служить каркасом, що зберігає екстрагент від контакту з твердими частинками пульпи. Недоліком способу є те, що матриця має виражені пружні властивості; в результаті частина екстрагенту видавлюється з її об'єму. Імпрегнування смол, що мають активні групи, дозволяє практично цілком флотувати їх після сорбції при зростанні витягування цільового металу в одночас.

Можливе введення різних органічних екстрагентів на стадії синтезу твердих сорбентів; в результаті крупні молекули рідких екстрагентів "заплутуються" в структурі іоніту і міцно утримуються в пористому каркасі. Такі гранульовані матеріали під назвою "Твекс" (твердий екстрагент) використовують в урановому виробництві.

Випробувано гранульовані, відкрито пористі матеріали, на плівковому контакторі на основі поліуретану і поліетилену. Мала об'ємна маса такого пористого матеріалу забезпечує мимовільне відділення гранул з екстрагентом від пульпи. Процес випробувано для витягування золота і срібла з пульп (Т:Ж=1:1), як екстрагенти використано органічні фази-чверткові амонієві і фосфонієві з'єднання. Одним з варіантів процесу є поєднання вилуговування і екстракції, випробуване також на золотовмісних матеріалах. Випробування показали, що при вилуговуванні -екстракції відбувається до витягування золота з твердої фази пульпи, а також очищення рідких хвостів від ціаніду, причому втрати екстрагенту склали 3...6 мг/дм³. В цьому випадку сповільнена, в порівнянні із звичайною екстракцією, швидкість масопереносу не має значення, оскільки загальний час процесу визначається швидкістю розчинення золота з твердої фази. Різні види втрат екстрагентів впливають не тільки на економічні показники основного виробництва, але і на навколишнє середовище. Скидні розчини заводів, що застосовують рідинну екстракцію, поступаючи у відкриті водоймища, представляють істотну небезпеку. Так, на одному із зарубіжних заводів продуктивністю 3000 т руди в добу утворюється щодоби 3300 м³ скидних розчинів,

що містять в середньому амінів 35 г/дм^3 . При дослідженні токсичності цих розчинів було визначено, що при скиданні відходів з концентрацією екстрагентів $10...97 \text{ мг/дм}^3$ у водоймищах може загинути до 50 % риби, що живе в них. Вивчена токсичність ряду органічних речовин, які використан як екстрагенти, шляхом експериментів на канадській форелі і щурах, а також технічних реагентів: амінів (Primine JMT, Amberlite LA=1, Adogen 283, 383, Alamine 336), ЧАЗ (Aliquat 336), ТБФ, Д2, синтетичної карбонової кислоти (Versatic 10), сульфокислоти (AS 50), оксіоксіма (Lix 64 N) і аліфатичного спирту (2-етил-гексанол). Для цих реагентів напівлетальна доза за 96 рік $50...5000 \text{ мг/кг}$ маси тварини. Для амінів Adogen 283 і 383, оксіоксіма Lix 64 N не вдалося визначити цю дозу із-за їх малої розчинності у воді. Для решти реагентів напівлетальна концентрація для риб склала $0,10...0,55 \text{ мг/дм}^3$. Найбільш токсичним виявився первинний амін і ЧАЗ, середню токсичність показали третинний амін і Д2 ($50...100 \text{ мг/кг}$), токсичність решти реагентів нижча ($500...1000 \text{ мг/кг}$).

Концентрація, наприклад, амінів в розчині може бути понижена до $<1 \text{ мг/дм}^3$ за допомогою активованого вугілля і інших матеріалів. Досліди проведені із застосуванням колони діаметром 50 мм, що містить 0,225 кг вугілля. Через колону пропустили $\sim 1,4 \text{ м}^3$ рафінату з концентрацією амінів 35 мг/дм^3 . Ємність склала 0,14 кг амінів/кг вугілля. При технологічній оцінці можливості використання рідинної екстракції слід також враховувати пожежонебезпечність органічних екстрагентів, і розчинників. Разом з тим, не слід забувати, що рідинна екстракція широко застосовується в такому масштабному виробництві, як металургія міді, а також при афінажі самого золота і "споріднених" йому платинових металів. З іншого боку, більш ніж сторічний досвід роботи з такими небезпечними для здоров'я з'єднаннями, як ціаністи, може стати в нагоді при впровадженні процесу рідинної екстракції при одній, але важливій умові – дотриманні рентабельності виробництва.

Контрольні питання до глави 8

1. Приведіть основні причини втрат органічної фази при витягуванні металів з пульпи екстракцією.
2. Як впливає зміна температури на процес витягування металів з пульпи?
3. Охарактеризуйте ступінь токсичності органічних речовин, що використовуються як екстрагенти.

9 ПОПУТНЕ ВИТЯГАННЯ БЛАГОРОДНИХ МЕТАЛІВ

До твердих напівпродуктів різних виробництв можна віднести як концентрати технологій переробки власне золотих і срібних руд (гравітаційні, флотаційні, цинкові осідання), так і побічні продукти переробки свинцевих, цинкових, мідних, вісмутових, уранових, і інших руд, що містять благородні метали. Ці напівпродукти доводять до кондицій, які задовольняють афінажне виробництво, або в умовах золотовитягувальних фабрик, або на підприємствах кольорової металургії (частіше на свинцевих і мідних заводах). У зарубіжній практиці переробка більшості гравітаційних концентратів золотовитягувальних фабрик здійснюється на місці по різних схемах: доведення на столах, випалення отриманої «золотої головки», і плавка недогарка на злиток, ціанування сирих концентратів або їх недогарків.

У ПАР використовують метод ціанування багатих (6...20 кг/т) гравіконцентратів з осадженням золота з ціаністих розчинів електролізом на волокнистий катод з вуглецю або нержавіючої сталі. Концентрати флотацій, що отримують на золотовитягувальних фабриках, переробляють, як правило, на місці по технологічних схемах, що включають ціанування сирих концентратів або недогарків після одно- або двохстадійного випалення, осадження благородних металів з розчину цинком, плавку осаду на злиток. Лише незначна частина гравітаційних і флотаційних (переважно золото-мідних) концентратів переробляється на пірометалургійних заводах. Залучення до експлуатації родовищ, розташованих у віддалених районах, здорожує доставку концентратів на металургійні заводи. Тому необхідна розробка і вдосконалення технологій, що дозволяють переробляти концентрати на місці. При збагаченні комплексних руд основна кількість золота і срібла переходить в концентрати: свинцеві, мідні, цинкові, нікелеві та інші, з яких воно витягується при металургійному переділі. Частина самородного золота витягується в гравітаційний концентрат. Самостійні срібні концентрати з комплексних руд не отримують. При збагаченні мідно-нікелевих руд частина платиноїдів переходить в нікелевий, мідний, піротиновий, магнетитовий концентрати, а їх найбільш крупна фракція спільно із

золотом і сріблом – в гравітаційний концентрат. Золото в комплексних родовищах кольорових металів зазвичай виділяється спільно з головними рудними мінералами, в яких воно присутнє чи в тонкодисперсній ізоморфній формі або накопичується у вигляді самостійних мікровиділень мінеральних асоціацій. Основна мінеральна форма його виділення: самородне золото різної пробності. Рідше воно представлене телуридами та іншими з'єднаннями. Головними мінералами-концентраторами золота в родовищах міді, цинку і свинцю є халькопірит, галеніт, сфалерит, пірит. З піритами, хоча самі вони бідні золотом, зв'язана половина або дві третини його загальної кількості.

Срібло в комплексних рудах також накопичується переважно у продуктах пізніших мінеральних асоціацій. Воно міститься як у вигляді ізоморфної домішки в головних рудних мінералах, так і в різноманітних власних мінеральних формах. Наприклад, у вигляді самородків, сульфідів, сульфосолей, арсенідів, телуридів, інших з'єднань. Головними мінералами-концентраторами срібла в комплексних рудах є бляклі руди, борніт, галеніт, халькопірит, халькозин, сфалерит, пірит. У мідно-порфірних рудах головними концентраторами золота є борніт і халькопірит. Благородні метали розвинені у вигляді механічної домішки самородних золота і срібла (тонкодисперсні частинки) і телуридів золота в сульфідних і жильних мінералах. Частина невидимого золота і срібла пов'язана з сульфідами. У родовищах мідистих пісковиків і сланців у кількостях, що витягуються, відоме тільки срібло. При збагаченні руд срібло переходить в мідний і свинцевий концентрати, з яких воно витягується на відповідних виробництвах.

У металургійному виробництві міді золото і срібло виділяються в самостійний продукт – анодні шлами при електролітичному рафінуванні міді. У анодних шламах міститься до 2 % золота і до 30 % срібла, тобто по суті вони є товарними концентратами. Вміст кольорових і благородних металів і їх концентрація в анодних шламах різних мідних заводів за кордоном приведено в табл. 9.1.

Таблиця 9.1 – Вміст кольорових і благородних металів в анодних шлаках зарубіжних заводів, %

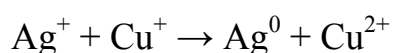
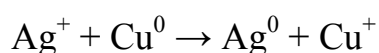
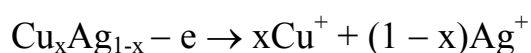
Завод	Cu	Ag	Au	Pt	Pd	Se	Ti	As	Bi	Sb	Sn	Pb	Fe	Ni
CCR (Noranda)	18,7	19,5	0,18	—	—	10,0	1,2	1,14	0,77	1,68	—	8,0	—	0,67
Chuquicamata	27	12,0	0,07	—	—	4	—	5	—	4	—	—	—	—
Ci Refineries Pty.	27	9,0	0,07	—	—	0,7	0,03	5,8	0,25	0,45	—	7,5	0,15	0,40
ER&S, Австралія	13	9,0	0,10	—	0,09	5,8	0,2	1,2	0,3	3,0	5,0	31,0	—	2,0
El Salvador, Чилі	5	24,0	1,4	—	—	21	—	0,7	—	3	—	—	—	—
Tamano Smelter	21,5	9,6	0,50	—	—	—	—	—	—	—	—	22,7	—	—
IMI Refiners, Англія	14	5,5	0,07	0,004	0,008	2	0,6	3,5	0,5	3,5	5	22	—	9
Inco	21,0	6,37	0,12	—	—	8,4	1,8	0,50	0,14	0,09	-	1,7	—	17,0
Kidd Creek	26,0	12,7	0,15	—	—	19,5	0,05	0,45	0,28	0,09	-	22,0	—	0,03
Overpelt	17,4	17,2	—	—	—	5,1	0,95	6,8	0,74	6,8	0,35	23,2	—	—
Зімбабве	2	62	1,0	0,05	0,1	10	1,0	0,16	0,13	0,07	0,15	1,8	0,1	0,3
Minero Peru	41,0	20,0	0,04	—	—	11	1,1	—	—	—	—	—	—	—
Outokumpu*	8,5	16,8	0,3	—	—	46	—	—	—	—	—	8,0	—	5,7
Palabora	53,4	7,8	0,33	0,05	0,07	3,6	2,2	0,15	0,01	—	—	—	—	4,5
Phelps Dodge, El Paso	27,1	12,2	0,12	0,0007	0,006	8,8	3,1	1,7	—	0,66	—	4,65	0,08	0,64
Rabak, Туреччина	24,7	4,8	0,11	0,0005	0,002	7,9	3,0	2,3	0,5	-	—	—	—	0,05
Sarkuysan, Туреччина	26,7	4,73	0,10	—	—	7,6	2,5	3,6	—	1,3	—	1,7	—	0,82
Southwire, США	10,0	4,1	0,02	0,08	0,35	0,6	—	1,4	0,5	9,4	5,3	13,1	—	8,4

* Після знемідювання анодних шлаків

Анодні шлами, які утворюються при електролітичному рафінуванні, що завершує цикл первинного металургійного виробництва міді, містять з'єднання, що не змінні в процесі анодного розчинення (Cu_2Te , Cu_2Se , Ag_2Se , CuAgSe , AuAgTe , Cu_2S , NiO), а також металеві золото, срібло і МПГ. Інші з'єднання, що входять до складу анодних шламів, утворюються протягом електролізу (Cu_2O , AgCl , PbSO_4 і комплексні кисневмісні з'єднання свинцю, миш'яку, сурми і олова). У разі вторинної металургії міді анодні шлами характеризуються малим змістом селену і телуру, але великим – свинцю і нікелю. Пряме переплавлення мідьелектролітних анодних шламів, як правило, несприятливе (хоча і дає високе витягання золота), оскільки значна кількість шлаків обумовлює підвищене обертання благородних металів, особливо срібла. Тому на більшості зарубіжних підприємств анодні шлами перед переплавленням піддають гідрометалургійній переробці, використовуючи послідовні окислювальні операції. Зокрема, для видалення з шламів міді застосовують сірчану кислоту і продування повітрям. Проте, якщо вміст міді в шламі в результаті вилуговування складе менш 5 %, почне розчинятися телур, забруднюючи розчин сульфату міді. За наявності в шламі значних кількостей (до 40 %) нікелю у вигляді оксиду, який не розчиняється в розбавлених розчинах сірчаної кислоти, необхідна обробка концентрованою кислотою при 160...220 °С.

Золото в анодних шламах присутнє у вигляді металевих частинок розмірами менш одного мікрона, асоційованих з селенідами, сульфатом міді або окисленою фазою.

Вміст срібла в анодних шламах може досягати декількох відсотків, значна його частина знаходиться у вигляді селенідів різного складу: Ag_2Se , AgCuSe , $(\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x)\text{Se}$, $(\text{Cu}_{2-x}\text{Ag}_x)\text{Se}$. Ці з'єднання утворюються за рахунок взаємодії катіонів срібла в електроліті з селенідом міді в складі анода. Срібло завжди присутнє у вигляді металевого порошку на поверхні анода за рахунок реакцій:



Разом з тим, можливий в процесі електролізу зворотний процес розчинення металевого срібла з анодного шламу і з анодної поверхні:



Встановлено, що кількість металевого срібла в анодних шламах залежить від молярного відношення Ag:Se у складі анода. За рахунок утворення селенідів срібла вміст розчиненого срібла в електроліті зменшується, а металевого срібла в шламі – збільшується. Можливі способи переробки анодних шламів приведені на рис. 9.1.

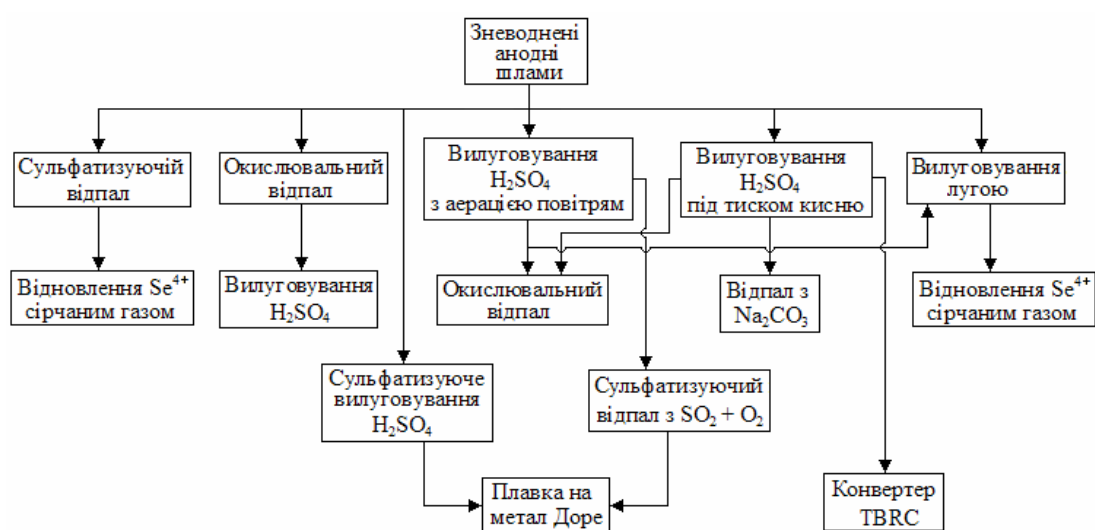


Рисунок 9.1 – Різні способи переробки анодних шламів

На більшості зарубіжних підприємств, що мають окрему лінію для переробки анодних шламів, використовують сульфатизуюче вилуговування з подальшою плавкою на метал Доре. Операцію сульфатизуючого вилуговування, головною метою якої є видалення міді з шламу, проводять сірчаною кислотою при барботажі повітрям. На заводі Фелпс Додж (США) вилуговування ведуть в автоклавному варіанті з використанням кисню замість повітря. Іноді між операціями вилуговування і плавки включають сульфатизуючий віпал (Фелпс Додж, Оутокумпу, Мінеро Перу). У якості плавильних агрегатів використовують купеляйні печі, конвертер, що обертається, з верхнім дуттям (Норанда), відбивну, що нахиляється, піч (Фелпс Додж). Є спроби на рівні промислових випробувань застосувати для переробки анодних шламів процеси флотації, гідро-

хлорування і аміачного вилуговування. Деякі мідні заводи при переробці анодних шламів обмежуються операцією знезміднення, після чого шлами продають афінажним виробництвам. Фірми "Оутокумпу" (Фінляндія), "Інко" (Канада) і "Сумітомо" (Японія) розробили процеси для переробки анодних шламів, що містять значні кількості оксиду нікелю, та засновані на вилуговуванні в автоклавах при 433 К і тиску 0,7...0,8 МПа. Ці процеси дозволяють використовувати слабо кислі розчини, проте при цьому в розчин частково переходять селен, срібло і велика частина телуру.

Наступною окислювальною операцією є видалення селену випалом при 873...1073 К, використовуючи повітря, концентровану сірчану кислоту або двооксид сірі як окислювачі (для перекладу металевого селену в летючий двооксид). Шлами іноді обпалюють або плавлять з карбонатом натрію для утворення водорозчинного селеніту. Продукт цих операцій, що містить відносно малі кількості міді, нікелю, селену і телуру, плавлять на сплав Доре, що відправляється на афінаж. Нижче розглянута схема, що діє на підприємстві Монреаль Іст (Канада). Мідьелектролітні шлами, що містять близько 25 % твердого, фільтрують на центрифугі продуктивністю 600 кг/год. із змістом 27 % води в кінцевому продукті. Типовий елементний склад шламів наступний, %: 18,7 – Cu; 11,8 – Se; 1,5 – Ti; 9,4 – Pb; 0,85 – Ni; 1,4 – As; 1,9 – Sb; 0,72 – Bi; 1,25 – Sn; 2,1 – SiO₂; 2,2 – Ba; 14,4 – SO₄²⁻; кг/т: 221 – Ag; 6,2 – Au; 0,6 – Pd; 0,04 – Pt. Вилуговування дозволяє також витягувати велику частину миш'яку, практично не переводячи в розчин сурму, вісмут і селен. Маса шламу після вилуговування під тиском складає 70 % від маси "сирого" шламу; у залишку міститься 0,3...0,5 % Cu і 0,5...0,9 % Ti. Кеки автоклавного вилуговування мають наступний хімічний склад, %: 0,4 – Cu; 0,2...58 – Se; 0,02...0,4 – Ti; 3...50 – Pb; 0,05...0,2 – As; 0,1...3,2 – Sb; 0,1...0,5 – Bi; 0,2...0,8 – Sn; кг/т: 75...23 – Ag; 0,25...2,2 – Au.

Вилуговування під тиском проводять в сталевому автоклаві об'ємом 9 м³, обладнаному шестилопатевим турбінним агітатором з приводом від двигуна потужністю 19 кВт. У автоклаві підтримують температуру 398 К і тиск кисню, рівний 275 кПа. Загальний час ци-

клу від моменту завантаження складає 3 год., з них 2,5 год. доводиться на власне вилуговування. Кек розвантажують в проміжну ємність, з якої його закачують на рамний фільтр-прес з подальшим відмиванням фільтрату теплою водою. Телур витягують з фільтрату автоклавного вилуговування цементацією на металевій міді. Отриманий телурид міді вилуговують розчином їдкого натру у присутності повітря, після чого осаджують двооксид телуру зниженням рН розчину. Після видалення міді велика частина селену в шламі представлена у вигляді елементарному або селеніда срібла. Обидва цих продукти мають властивості, що утрудняють проведення випалення. Елементарний селен плавиться при 490 К, утворення двооксиду селену відбувається при 533...573 К. Селенід срібло починає окислюватися до селеніту при 683...693 К, особливо швидко окислення протікає при температурі 723 К. Ag_2SeO_3 , який утворюється, плавиться при температурі 803 К, але швидко розкладається при температурах нижче 973 К. Для вирішення цих проблем використовується метод попередньої грануляції знедмідненого шламу з 5...10 % бентоніту.

Отриманий після автоклавного вилуговування відфільтрований кек у вигляді щільної маси продавлюється між двома горизонтальними валками. Пройшовши в зазор між валками, шлам за допомогою ножового пристрою відділяється у вигляді продукту, що містить 10...12 % вологи. Валкі виконані з нержавіючої сталі і мають внутрішній паровий нагрів, причому пара подається під тиском 345 КПа (термін служби валів на цій операції складає близько року). Потім продукт змішується з бентонітом в пристрої для приготування формувальної суміші і поступає на грануляцію (продуктивність 675 кг/год.).

Отримані гранули обпалюють при температурі 923 К протягом 1 год. Основним завданням випалення є окислення Ag_2Se до Ag_2SeO_3 , одночасно відбувається і часткова сублімація селену (приблизно на 30 %). Окислення Ag_2Se протікає набагато швидше при температурах 1073...1093 К, проте об'єм газів, що утворюються, перевищує продуктивність системи очищення. Обпалені гранули транспортером поступають в бункер біля печі Доре. Печі Доре є конвективні відбивні. Їх внутрішні розміри складають 2130 x 6710

мм з глибиною ванни 380 мм. Печі нагріваються подвійним паливом продуктивністю близько 10 млн. кДж/год. Типове разове завантаження печі представлено в табл. 9.2.

Таблиця 9.2 – Характеристика завантаження у печі Доре.

Матеріал	Маса, т
Обпалені гранули	18,20
Оборотний матеріал:	
- осідання афінажного заводу	1,25
- порошки скрубера печі Доре	2,55
- флотоконцентрат переробки шлаку печі Доре	3,20
- содові шлаки	0,95
- високоякісний клінкер печі Доре	1,10
- різні порошки після зачисток	2,10
Всього:	29,35

Цикл плавки в печі тривати 50...60 год., при цьому на завантаження відводиться майже половина часу – 24 год., на розплавлення завантаження 3 год., на видалення шлаку 8 год., на продування киснем і повітрям 6 год., на подачу содового шлаку з продуванням киснем 12 год. і на відливання анодів з чорнового металу 3...5 год. Всього за одну плавку відливають близько 800 анодів масою 7,5...7,75 кг кожен. Шлаки, що вивантажені з печі Доре, містять значну кількість металевої фази і штейну. Зазвичай цей шлак повертають в печі для плавки на аноди операції електрорафінування міді або в процес плавки міді. Повернення шлаку в анодну піч приводить до "заморожування" золота і срібла приблизно на 20...30 діб. і забруднює мідні аноди свинцем, сурмою і вісмутом. Повернення шлаку на мідну плавку виключає вплив вказаних домішок на показники процесу електролітичного рафінування міді, проте одночасно збільшує втрати золота і срібла зі шлаками, а крім того благородні метали тривалий час "заморожуються". Для зниження впливу цих чинників на підприємстві "Монреаль Іст" діє невелика установка флотації, що дозволяє концентрувати благородні метали з шлаків печі Доре. Шлаки охолоджують і подрібнюють до 80 % класу –0,15 мм. Потім розпульповують шлак водою і проводять пінну флотацію. Концентрат, що містить золото і срібло, повертають в плавку для отримання сплаву Доре. Хвости флотації додріб-

люють до 95 % класу $-0,044$ мм і знов флотують з отриманням концентрату, що повертається в плавку. Пропонований спосіб дозволяє скоротити втрати срібла в 120 і золота в 400 разів.

Як альтернатива процесу плавки на сплав Доре у відбивній печі, на комбінаті "Монреаль Іст" випробувано конвертер, що обертається, з верхнім дуттям (TBRC) і робочим об'ємом 30 дм^3 . Не дивлячись на малий об'єм конвертера, він дозволив всього за 12,5 год. отримати 0,3 т сплаву Доре (при завантаженні 1 т початкового матеріалу). Встановлено, що для заміни відбивної печі, потрібно мати конвертер з робочим об'ємом $1,3 \text{ м}^3$, при цьому очікуване збільшення кількості вироблюваного срібла складе 22,6 т і золота – 0,62 т (за рахунок зменшення поглинання металів кладкою і зменшення загального часу процесу). Разом з тим, відзначають такі недоліки процесу конвертування, як необхідність введення операції висушування завантаження і окислення значної частини срібла, що погіршує його витягання при флотаційному збагаченні шлаків. Крім того, вища температура при конвертуванні приводить до помітної сублимації свинцю, що збільшує його концентрацію в газах, які відходять.

Гідрометалургійний процес переробки анодних шлаків від електролітичного рафінування міді або нікелю розроблено фірмою "ІНКО" (Канада). Кінцевими продуктами процесу є високочисті срібло, селен і телур, а також концентрат, що містить золото і МПГ. Як приклад описано переробку шламу електролітного виробництва, що містить, %: 15 – Ag, 13 – Ni, 20 – Cu, 12 – Se і 3 – Ti (срібло пов'язане з телуrom і селеном). Шлами обробляють розчином сірчаної кислоти при 453 K для селективного видалення 99 % Ni і 84 % Ti і потім вилуговують розчином NaOH під тиском для видалення селену (практично без домішки телуру). Залишок піддають сірчано-кислому вилуговуванню при атмосферному тиску для видалення міді і залишку телуру. Отриманий залишок містить срібло, головним чином у вигляді металу. Розчини від двох останніх стадій вилуговування (лужного і сірчано-кислого) змішують кожен роздільно з невеликою кількістю азотної кислоти і використовують для двох-стадійного вилуговування сребровмісного залишку. Витягання срібла в розчин складає 93 %. Розчин піддають електролізу при 318

К і щільності струму 100 А/м^2 . Високочисте срібло містить менш ніж 0,0005 % домішок платини, паладію, золота, селену, телуру, свинцю і міді.

На заводі "Амарілло" (США) при рафінуванні міді в добу утворюється 7 т "сирих" анодних шламів. Після сірчаноокислої обробки, що проводиться з метою знеміднення шламу, kek вилуговування разом з флюсом, що містить буру, пактують (один пакет важить 1 т) і завантажують в роторну піч. Піч опалюється пальником, що працює на суміші мазуту і природного газу. Витрата тепла від згорання палива складає $8,44 \cdot 10^6$ кДж/год. Завантаження, плавлення, знімання шлаку і вивантаження продовжується протягом 24 год. У печі отримують штейн, що містить основну кількість срібла, золота, селену і телуру; у шлак переходять основні кількості сурми, миш'яку, кремнію, свинцю і міді. Штейн (порціями по 0,2 т) завантажують в три печі купелювання. Потреба в теплі від згорання палива для цих печей складає $2,3 \cdot 10^6$ кДж/год. Штейн плавлять у присутності кисню для виведення селену і телуру в шлак, який після дроблення поступає в спеціальний цех по виробництву селену і телуру. Мідний окислений шлак, вміст срібла в якому може досягати 15 %, направляють в рафінувальну анодну піч. Кінцевим продуктом печей купелювання є сплав Доре (1 % золота, 98,5 % срібла, 0,5 % міді). Після відливання злитків масою приблизно 225 кг їх направляють на афінаж з отриманням злитків золота, срібла, платини і паладію.

На заводі "Порі" (Фінляндія) щорічно переробляють 500 т шламів мідь-електролітичного виробництва. Технологічна схема включає попереднє окислювальне сірчаноокисле вилуговування міді при 343...353 К протягом 3 годин, при цьому залишковий вміст міді в шламах підтримують на рівні 5 %, щоб запобігти переходу в розчин телуру. Фільтрацію і промивку кеку ведуть на фільтр-пресі, залишкова вологість кеку 20 %. Для видалення нікелю використовують обробку шламу концентрованою сірчаною кислотою при температурі 423...493 К протягом 10 годин. Після сульфатизації шлак надходить в агітатор, що містить 10 м^3 води. Для цементації срібла, селену і телуру з розчину використовують мідний порошок.

Після закінчення цементації перед фільтрацією додають в розчин HCl. Кінцевий вміст нікелю і міді в шламі зазвичай менше 1 %. Оксид нікелю може бути переведений в сульфат в результаті обробки промивною сірчаною кислотою (93 %) при температурі 433 К і тиску 700...800 кПа. В процесі вилуговування відбувається розчинення міді, більшій частині телуру (75...90 %), срібла і селену.

Переваги вилуговування під тиском в порівнянні з процесом звичайної сульфатизації полягають у вищій продуктивності при меншій вартості, меншому об'ємі (на 70 %) фільтрованого шламу і меншій витраті кислоти (Може бути використана промивна H_2SO_4). Крім того, розчини сульфату нікелю є більш концентрованими, а високі концентрації телуру в розчині дозволяють використовувати для його витягання цементацію з попереднім осадженням срібла і селену двооксидом сірки. Для витягання з шламу селену використовують випал при 873 К у присутності сірчаної кислоти.

Після видалення міді, нікелю і селену залишок шламу змішують з бурою і содою і плавлять при 1523 К. При рафінуванні металу Доре температуру в печі знижують до 1273 К. Очистку проводять у присутності кисню. Домішки, до яких відносяться свинець, телур, мідь і незначна кількість інших металів, окислюються і переходять з содою в шлак. Оскільки шлак містить деяку кількість срібла, його повертають на повторну плавку. З металу Доре відливають аноди для рафінування срібла (маса одного анода складає 10 кг). При обробці 3200 кг шламу розподіл часу на окремі операції розподіляється, год.:

Завантаження шламу (1850 кг)	13
Перемішування і розділення фаз	7
Знімання шлаку	5
Завантаження шламу (1350 кг)	10
Перемішування і розділення фаз	7
Знімання шлаку	5
Рафінування металу	3
<u>Розливання анодів з металу Доре</u>	<u>1</u>
Разом:	51

Площа нагріву в печі складає $2,6 \text{ м}^2$, загальний робочий об'єм $0,5 \text{ м}^3$, об'єм металу $0,1 \text{ м}^3$. Піч виготовлено із сталевих пластин за товшки 10 мм, які сполучено сталевими профілями. У середині піч

викладено магнезитом і вогнетривкою цеглиною. З двох сторін печі встановлено мазутові пальники. Основні дані, що характеризують технологію переробки анодних шламів на заводі "Пори" приведені в табл. 9.3.

На Тайвані вивчено застосування так званого INER - процесу. При проведенні досліджень використано шламу складу, %: 2,0 Cu; 1,44 Au; 18,9 Ag; 148 Se; 0,93 Ti; 18,5 Pb; 2,0 As; 1,5 Sb; 4,17 H₂O. Відповідно до розробленої технологічної схеми для видалення міді у вигляді розчинних сульфатів, проводять вилуговування розчином, що містить 15 % H₂SO₄ при температурі 373 К протягом 2...3 год (маса шламу 30 кг). Показано, що може бути вилужено до 96 % міді з "сирого" шламу. Отриманий розчин сульфату міді зазвичай містить селен, срібло і олово. Після рідинної екстракції, що дозволяє витягувати і розділяти мідь і інші домішки, сірчана кислота повертається в цикл вилуговування. Оскільки наявність великої кількості свинцю ускладнює переробку шламу, для видалення цього металу використовували ацетатний розчин (температура 293...343 К). Після 2...3 год вилуговування в розчин перейшло 95 % свинцю зі шламу, і незначна кількість міді. Розчин, що містить ацетат свинцю, концентрували і очищали рідинною екстракцією з використанням екстрагентів Lix 34 або Lix 64 N.

Таблиця 9.3 – Вміст кольорових і благородних металів в сировині і продуктах при переробці анодних шламів на заводі "Пори" фірми "Оутокумпу" (Фінляндія)

Початкова сировина, продукти	Кількість, т/рік	Зміст, %							
		Cu	Ni	Se	Pb	Au	Ag	Pt	Pd
Мідні аноди	56000	98,5	0,6	0,02	0,07	0,002	0,08	0,0002	0,0002
Знеміднений шламу	500	5,0	37,0	2,4	6,8	0,21	7,6	0,02	0,02
Шламу після видалення селену	200	<1,0	<1,0	<0,2	17,0	0,5	19,0	0,05	0,06
Сплав Доре	40	1,5	0,001	<0,01	<0,05	2,5	95,0	0,25	0,30
Золото в злитках	1,1	—	—	—	—	99,95	—	—	—
Срібло гранульоване	38	—	—	—	—	—	99,99	—	—
Платино-паладійова губка	0,2	—	—	—	—	—	—	45	45

Азотнокисле вилуговування проводили в агітаторові об'ємом $0,3 \text{ м}^3$, виконаному з нержавіючої сталі. Витягання в розчин складо, %: 96,1 – Ag; 99,0 – Cu; 98,8 – Ti і 70,0 – Se. Після додавання до цього розчину стехіометричної кількості соляної кислоти срібло осідало у вигляді хлориду. В результаті витягання срібла складо більше 96 % при чистоті 99,2 %. Кек азотнокислого вилуговування мав наступний склад, %: 2,31 – Au; 1,17 – Ag; 0,064 – Cu; 0,39 – Se; 0,44 – Ti; 27,6 – Pb. Вилуговування золота з кеку проводили царськогорілчанним розчином в термостатованому реакторі об'ємом $0,3 \text{ м}^3$, який виконано з фторопласту. У розчин завантажували 39 кг кеку і стехіометричну кількість кислоти. Час обробки 1...4 год при 373 К, витягання золота складо більше 99 %. Фільтрат царськогорілчаного вилуговування (концентрація золота $6,9 \text{ г/дм}^3$) направляли на рідинну екстракцію для відділення золота від домішок. Екстрагентом був дибутилкарбитол (DBC). Золотовмісний органічний екстрагент заливали в скляний реактор об'ємом 80 дм^3 з додаванням стехіометричної кількості розчину щавлевої кислоти і витримували при 358 К від двох до чотирьох годин з періодичним перемішуванням для відновлення золота з органічної фази. Золотий порошок фільтрували і послідовно промивали солянокислим розчином, водою і метанолом. В результаті витягання золота складо 99 % при чистоті 99,5 %.

На основі INER-процесу на Тайвані протягом 2,5 років працював дослідний завод, що переробляв десятку частину анодних шлаків, з тих що поступають на підприємство. У основній технології використовується плавка. У табл. 9.4 приведені порівняльні дані по витраті електроенергії на витягання благородних металів пірометалургійним і гідрометалургійним способами. Ці дані показують, що витрата електроенергії в другому варіанті значно нижча, ніж в першому.

Відзначено також такі переваги гідрометалургійної схеми: витягання селену вище приблизно на 15 %; золото і срібло витягуються у вигляді чистих металів, минувши стадію отримання золото-срібного сплаву; використання рідинної екстракції дозволяє витягувати метали з розчинів з їх малою концентрацією, при цьому за-

безпечуються безперервність процесу і оборот реагентів. На основі експлуатації дослідного заводу визначено, що капітальні витрати на будівництво установки, що переробляє 300 т/рік анодних шламів по схемі INER - процесу, складуть 3,4 млн. дол.

Таблиця 9.4 – Порівняння витрат електроенергії на пірометалургійний і гідрометалургійний (INER) процеси при витяганні благородних металів з анодного шламу

Метал	Пірометалургійний процес		Гідрометалургійний процес	
	Кількість металу у анодному шламі, кг/т	Загальна витрата електроенергії, кВт·год/т продукту	Кількість металу у анодному шламі, кг/т	Загальна витрата електроенергії, кВт·год/т продукту
Селен	68	$6,24 \cdot 10^4$	148,3	$1,24 \cdot 10^4$
Телур	13,6	$3,14 \cdot 10^5$	6,0	$4,9 \cdot 10^4$
Срібло	187,5	$2,33 \cdot 10^6$	189,2	$1,12 \cdot 10^4$
Золото	4,26	$1,02 \cdot 10^7$	14,4	$5,27 \cdot 10^4$

На комбінаті "Такехара Ріфайнінг Ко" (Японія), що спеціалізується на очищенні важких кольорових і благородних металів, шлам з процесу електролізу міді разом з шламами заводу "Тамана" (Японія) і інших підприємств обпалюють для видалення селену. Обпалений шлам плавлять в електричній печі (потужність 400 кВт, маса завантаження 2 т) з отриманням свинцево-срібного сплаву, який разом із залишками свинцю (з циклу рафінування) потім купелюють, отримуючи чорнове срібло. При подальшому електролізі з розчинними золото-срібними анодами отримують катодне золото, частину якого використовують для виробництва ціаністих солей.

З штейну, шламу, що утворюється при електроплавленні, витягують телур, з вторинних анодних шламів електролізу золота і срібла витягують паладій і з відпрацьованого електроліту - платину. Фільтрацію залишку вилуговування проводили при 313 К під тиском 98...294 кПа і питомій швидкості фільтрації $0,028 \text{ дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$, вологість кеку 15...17 %. Фільтрат хлоридного вилуговування підігрівали до 313 К, після чого додавали 30 %-вий розчин пероксиду водню. Початкове значення рН розчину складало 12. Через 2 години концентрація золота в розчині склала $1,8 \text{ мг/дм}^3$ при кінцевих

значеннях рН і окислювального потенціалу розчину, рівних 0,91 і 630 мВ (відносно хлорсрібного електроду), відповідно. Близько 2 кг отриманого золотого порошку промивали концентрованою азотною кислотою в скляній судині, після чого порошок плавили з флюсом.

9.1 Витягання зі свинець - і цинковмісних руд

Для колчедано-поліметалічних і свинцево-цинкових руд характерним є змінний зміст благородних металів і нерівномірний їх розподіл. Переважаючою формою знаходження золота і срібла в цих рудах є ізоморфна або у вигляді твердих розчинів усередині основних рудних мінералів. У колчедано-поліметалічних рудах срібло зазвичай пов'язане з сульфідами – галенітом, сфалеритом, у яких також присутні дрібні включення самородних золота і срібла, телуридів срібла і інших з'єднань. У свинцево-цинкових родовищах в первинних рудах і зоні окислення встановлено самородне срібло, аргентит. Срібло пов'язане головним чином з галенітом. У меншій мірі – з сфалеритом, іноді з халькопіритом. У скарнових родовищах срібло накопичується в галеніті, у меншій мірі воно асоціює з власними мінералами — аргентитом, піраргіритом, полібазитом, а також тетраедритом.

Найбільші по масштабах родовища жильного типу відрізняються підвищеним вмістом срібла, яке пов'язане з галенітом (головним чином), а також з самостійними мінералами фрайбергітом, піраргіритом, стефанітом, аргентитом, полібазитом). Таким чином, срібло накопичується переважно в продуктах найбільш пізніх мінеральних асоціацій і міститься (окрім ізоморфної домішки в головних рудних мінералах), в різноманітних власних мінеральних формах: у самородном вигляді, у вигляді сульфідів, сульфосолей, арсенідів, телуридів і інших з'єднаннях.

Золото зазвичай витягується спільно з головними рудними мінералами, в яких воно присутнє в тонкодисперсній або ізоморфній формі, або накопичується у вигляді самостійних мікровиділень мінеральних асоціацій. Основною мінеральною формою є самородне золото, рідше воно представлене теллуридами і іншими з'єднаннями. Основна кількість золота доводиться на електрум, може воно

зустрічатися і у вільному вигляді. Головними мінералами - концентраторами золота є халькопірит (10...60 г/т), галеніт (1...5 г/т), сфалерит (0,5...10,0 г/т), пірит (2...5 г/т). Залежно від мінеральних форм і типу використаної технології витягання благородних металів з руд кольорових металів може істотно змінюватися. Срібло переходить, в основному, в свинцевий і цинковий концентрати, золото - в мідний.

Канадські збагачувальні фабрики, що переробляють мідно-свинцево-цинкові руди, виробляють більш ніж 10,5 млн. т в рік хвостів, що містять в сумі 310 т срібла (у цинкових концентратах 140 т). Типи срібловмісних мінералів, що найчастіше зустрічаються в канадських родовищах, приведені в табл. 9.5.

Таблиця 9.5 – Характеристика срібловмісних мінералів в канадських рудах

Тип мінералу	Назва мінералу	Формула	Зміст срібла, % (мас.)
Власні мінерали срібла	Самородне срібло	Ag	до 100
	Акантіт (аргентит)	Ag ₂ S	87,1
	Гесит	Ag ₂ Te	62,8
	Піраргирит	Ag ₃ SbS ₃	59,8
	Фрайбергит	(Ag, u) ₁₀ Fe ₂ Sb ₄ S ₁₃	20...51
Срібловмісні мінерали	Тетраедрит	(CuFe,Ag) ₂ Sb ₄ S ₃	до 20
	Тенантіт	(Cu,Fe,Ag) ₂ As ₄ Si ₃	до 6,5
Мінерали кольорових металів, що містять срібло менше 1%	Галеніт	PbS	до 0,66
	Сфалерит	ZnS	до 0,17
	Халькопірит	CuFeS ₂	до 0,29

Розподіл мінералів в різних рудах наведено в табл. 9.6. Відзначено, що витягання срібла на канадських цинкових заводах дуже залежить від типу основного процесу. Так, витягання срібла змінюється від нуля при використанні ярозитного процесу ("Кенейджен Електроліт Цинк") до 50...60 % при двохстадійному ярозитному процесі і до більш ніж 90 % на заводах, які переробляють всі залишки нейтрального вилуговування в печі для плавки свинцю з доменним дуттям ("Комінко Лімітед") або у відбивній печі мідної плавки ("Хад-сон Бий Майнінг энд Сметінг").

Таблиця 9.6 – Розподіл срібловмістних мінералів в зразках канадських мідно-свинцево-цинкових руд

Родовище (продукт)	Назва мінералу	Зміст срібла, % (мас.)
«Карібу» (керна)	Тетраедрит-фрайбергит	68
	Галеніт	28
	Самородне срібло (електрум)	4
Хіт Стіл (цинковий концентрат)	Галеніт	12
	Фракція невстановленого складу	88
Брансуїк Майнінг энд Смелтінг (цинковий концентрат)	Тетраедрит-фрайбергит	30
	Галеніт	30
	Фракція невстановленого складу	40
Брансуїк Майнінг энд Смелтінг (хвосты)	Тетраедрит-фрайбергит	50
	Галеніт	30
	Фракція невстановленого складу	20

Вміст срібла в цинкових концентратах, характерних для ряду канадських виробництв, приведений в табл. 9.7, а характеристики складу різних концентратів і руд в табл. 9.8 і табл. 9.9.

Таблиця 9.7 Вміст срібла в канадських цинкових концентратах

Тип мінералізації	Родовище (компанія або територія)	Зміст срібла, г/т
I	Пайн Пойнт (Північно-західні території)	<30
II	Фолконбрідж Копер, Метегемі (Квебек); Хіт Стіл («Брансуїк Майнінг энд Смелтінг», Нью- Брансуїк); Геко, Меттебі (Онтаріо); Кід Крик (Онтаріо);	30...100
III	Ненісвік (Північно-західні території); Баченс (Ньюфаундленд)	>100

Благородні метали (в основному срібло), що входять до складу свинцевих руд, виділяють в процесі рафінування свинцю після його очищення від міді, миш'яку і телуру. Так званий процес збезсрібнення, який засновано на здатності золота і срібла утворювати з металевим цинком міцні з'єднання (інтерметаліди) з високою температурою плавлення. Введення в свинцевий розплав цинку приводить до розшарування його на дві фази: рідкий свинець і рідина з підвищеним вмістом срібла і цинку. При температурі нижче 500 °C з останньої виділяються тверді кристали інтерметалідів AgZn_3 . Золото у вигляді з'єднань AuZn і AuZn_3 виділяється з розплаву вже

при температурах 630 і 730 °С, відповідно. Інтерметаліди спливають на поверхню розплаву, звідки цю "сріблясту піну" періодично знімають. У піні 60...110 г/кг Ag і 100...200 г/кг Au.

Піну потім піддають операції ліквації для відділення надлишку свинцю, а цинк відокремлюють дистиляцією; в результаті вміст кожного благородного металу у залишку свинцю підвищується до 350 г/т. Фінальною частиною технологічної схеми витягання благородних металів на свинцевих заводах є купелювання; отриманий метал Доре відправляють на афінаж. Крім власних свинцевих руд в плавильне виробництво на свинцевих заводах надають свинцеві концентрати, що отримують при збагаченні поліметалічних руд кольорових металів, і свинцеві напівпродукти різних виробництв, зокрема цинкового і мідного. У металургії цинку благородні метали концентруються в клінкері при пірометалургійній переробці цинкових кеків від операції кислого вилуговування або в осіданнях після гідрометалургійної переробки кеків (ярозит-процес). Ці напівпродукти, залежно від вмісту в них кольорових металів, направляють на свинцеві або мідні плавильні виробництва.

На заводі "Дебарі" в Удайпурі (Індія) залишки від кислотного вилуговування цинкових концентратів піддають флотації; отримані срібні концентрати обпалюють в багатоподовій печі і вилуговують сірчаною кислотою. Склади продуктів цього металургійного переділу – недогарок, %: 0,39 – Ag; 4,95 – Pb; 28,1 – Zn; 20,6 – Fe; розчин після вилуговування, г/дм³: 1,5·10³ – Ag; 50 – Zn; 42,5 – Fe; кек вилуговування, %: 23 – Pb; 2,7 – Zn; 28,7 – SiO₂. З розчину виділяють срібло у вигляді хлориду і переосаджують за допомогою сталевий стружки.

Мідні концентрати, що поступають на завод з копальні "Даріба", обпалюють в багатоподовій печі при 973 К, огарок вилуговують концентрованою сірчаною кислотою, після чого з розчину осаджують хлорид срібла. Склад продуктів цього переділу: огарок %: 0,35 – Ag; 13,6 – Pb; 6,8 – Zn; 10,2 – Cu; 11,3 – Fe; розчин після вилуговування і осадження срібла, г/дм³: 25,7 – Cu; 17,0 – Zn; 28,5 – Fe; 0,5 – Cd.

Таблиця 9.8 – Техніко-економічні показники збагачення поліметалічних руд на деяких фабриках

Назва фабрики	Продукт	Вихід, %	Ступінь подрібнення, мкм	Зміст						Витягання з руди, %					
				Ag, кг/т	Au, г/т	Zn, %	Pb, %	Cu, %	Bi, %	Au	Ag	Zn	Pb	Cu	Bi
«Ель Мочито»	Свинцевий концентрат	9,24	46 %, –74	2,08	1,27	10,25	65,0	–	–	67,2	58,2	10,4	82,4	–	–
	Цинковий концентрат	14,39	46 %, –74	0,44	0,34	49,0	4,02	–	–	22,1	23,1	81,5	7,9	–	–
	Злиток	–	–	23,40	29,8	–	–	–	–	2,4	4,2	–	–	–	–
	Хвости	76,37	–	0,03	–	0,86	0,93			8,3	14,5	7,6	9,7		
«Силве Бір»	Гравітаційний концентрат	–	–	142	–	–	–	0,53	3,54	59,32	–	–	–	2,25	36,49
	Флотаційний концептрат	–	80 %, –44	41,0	–	–	–	7,36	0,63	38,47	–	–	–	71,35	14,43
«Фреснілло»	Свинцевий концентрат	4,6	55 %, –74	5,5	4,2	7,63	26,86	2,35	–	80,8	61,1		86,2	76,5	–
	Цинковий концентрат	2,9	55 %, –74	0,39	0,31	52,32	0,5	0,55	–	3,7		63,8	–	–	–

Після цементації міді сталевую стружку розчин очищають від міді, кадмію і інших домішок сірчистим натрієм і використовують для вилуговування анодного шламу електролізу цинку. Срібловмістний осадок (0,31 % Ag і 31 % Pb) додають до огарка випалення срібного флотоконцентрата в співвідношенні 1:10. Свинцевий кек сірчано-кислотного вилуговування мідних концентратів направляють на свинцевий завод. Всього на заводі "Дебарі" щорічно випускають 8,5 т срібла. Промислові випробування процесу витягання срібла з цинкових кеків за допомогою сірчастого газу проведені на цинковому заводі в місті Чжучжоу (КНР). До розробки цього процесу кеки (зміст, %: 0,73 – Cu; 3,1 – Pb; 20,3 – Zn; 21,4 – Fe; 5,4 – S; 8,8 – SiO₂; 0,54 – As; 0,21 – Sb; г/т: 0,2 – Au; 355 – Ag) направляли на сублимацію для довитягування свинцю і цинку, а залишки, в яких містилося понад 80 % срібла, викидали.

Процес включає флотацію кеків, сульфатизуючий випал флотоконцентрата, вилуговування недогарка сірчаною кислотою і осадження срібла сірчистим газом (рис. 9.2).

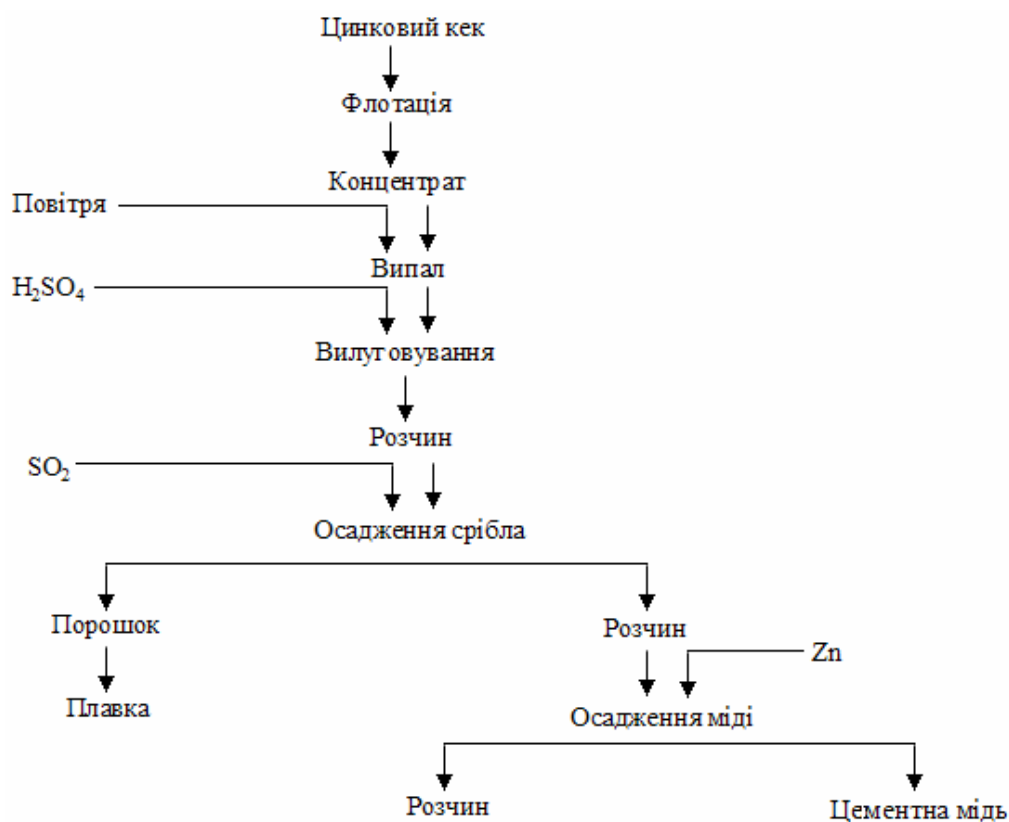


Рисунок 9.2 – Принципова технологічна схема процесу витягання срібла з цинкових кеків

Визначено, що в кеках даного виробництва срібло міститься у вигляді різних з'єднань (Ag_2SO_4 – 2,14 %, Ag_2S – 61,8 %, AgCl – 3,5 %, Ag_2O – 5,4 %, $\text{Ag}_{\text{мет}}$ – 10,0 %, інші – 17,1 %); у флотоконцентрат переходить в основному сульфід срібла і металеве срібло (витягання рівне 62,5 %). Таким чином, вміст срібла в концентраті складав 9,3...11,2 кг/т, а в хвостах флотації 90...120 г/т.

При проведенні промислових випробувань флотоконцентрат, що містить до 50 % Zn (у вигляді сульфиду) і 10 кг Ag/т, обпалювали в роторній печі, при 923... 1112 К і подачі повітря 50 м³/год. протягом 2 годин. Крупні частинки недогарка після подрібнення повертали в піч, а основну масу піддавали сірчаноокислотному ви-луговуванню в агітаторові з механічним перемішуванням ємністю 5м³ футерованим свинцем, при температурі 363...368 К і відношенні ж:т=4,5:1 протягом 1,5 год. Початкова концентрація кислоти – 145 г/дм³, кінцева – 16 г/дм³, таким чином витрата кислоти склала 0,65 т на тону недогарка. Відновлення сірчистим газом проводили в ємкості об'ємом 5 м³, яка футерована склотканиною, при цьому змішення розчину з сірчистим газом здійснювали за допомогою циркуляційного насосу. Витрата сірчистого газу склала 1,64 кг/кг срібла. Отриманий срібний порошок плавили в тигельній електропечі при 1437 К і розливали в злитки, що містили 98 % Ag. Матковий розчин після осадження срібла обробляли цинковим пилом для виділення міді.

9.2 Витягання з сурм'яних руд

У природі золото і срібло часто супроводять сурму у вигляді ізоморфних домішок в її мінералах. У виробництві сурми при вогняному рафінуванні в очищений метал переходить 90...95 % золота і срібла. Товарними концентратами благородних металів є анодні шлами (у випадку електролітичного отримання сурми) або свинцевий залишок, що утворюється при сублімаційнім методі отримання сурми у вигляді триоксида. Ці концентрати, залежно від змісту благородних металів, відправляють на афінаж або в свинцеве виробництво.

Таблиця 9.9 – Технологічні показники переробки комплексних срібних руд, що містять золото

Країна	Продуктивність	Тип руди	Вміст в початковій руді, %						Технологічна схема	Собівартість
			Ag, г/т	Au, г/т	Zn, %	Pb, %	Cu, %	Bi, %		
Мексика										
	2200	Свинцево-цинкова	172,3	0,95					Подрібнення, свинцево-цинкова флотація, піритова флотація, плавка концентратів	4,2
«Фреснімо»	1500	Теж	350	0,33	2,4	1,4	0,14		Двох стадійне подрібнення (стержньове, кульове) селективна флотація, плавка концентратів	
«Енкантаза»	1200	Свинцево-срібна	300			9,0			Двохстадійне кульове подрібнення, гідроциклонування, флотація, плавка концентратів	
«Лас Торрес»	2000	Золото-срібна	350	2.2	–	–	–		Двохстадійне кульове подрібнення, флотація, плавка концентратів	2,63
«Тайол-тіта»	405	Теж	500	7,0			–		Кульове подрібнення, двохстадійне ціанування	3,68
Канада										
«Егніко»	400	Кобальто-нікелева	155						Кульове подрібнення, відсадження, флотація, плавка концентратів	
«Силве Вір»	150	Серебро-вісмутово-мідна	1600				0,16	0,069	Теж	
Гондурас										
«Ель Мочито»	1200	Свинцево-цинкова	286	0,22	8,38	7,26			Двохстадійне подрібнення (стержньове, кульове), свинцево-цинкова флотація, плавка концентратів, ціанування хвостів флотації	3,63
США										
«Де Ламар»	1700	Золото-	78	156	0,78				Двохстадійне подрібнення (самоизмель	

Розроблений спосіб витягання золота з сур'янистого шлаку, що утворюється при випаленні концентрату. Шлаки, що містять 85 г/т золота і 10 % сурми, є матеріалом, наполегливим для ціанування, тому запропоновано подрібнений шлак направляти на флотацію із застосуванням дитіофосфата з подальшою плавкою концентрату з CaF_2 і NaOH . У невеликому масштабі у тиглях отримано сплав, що містить до 4 кг Au/t , з якого за допомогою гідрохлорування в системі $\text{HCl}+\text{Cl}_2$ витягувалося більше 99 % золота. Проте при напівпромисловій плавці флотоконцентрата в дуговій печі (завантаження 1 т) був отриманий в'язкий розплав, з якого при охолодженні не вдалося виділити золотовмісний продукт. У зв'язку з цим на подальшому етапі досліджень гідрохлоруванню піддавали флотоконцентрат складу, %: 31,6 – сурма; 4,5 – мідь; 2,4 – нікель; 0,12 – кобальт; 9,5 – залізо; 20,9 – кремнезем; 6,9 – оксид магнію; 2,7 – оксид алюмінію; 1,3 – оксид кальцію; 1,7 – сіра і 16,1 – вуглець. Показано, що сурма при гідрохлоруванні розчиняється швидко і практично без залишку, при цьому припущено, що хлорид сурми SbCl_5 , що утворюється на першому етапі процесу, позитивно впливає на розчинення золота.

Оптимальними умовами розчинення золота, при яких досягнуто ступінь витягання 90 %, є: 40 %-ва концентрація соляної кислоти; значення окислювального потенціалу розчину 800...1000 мВ, час 4...6 год. З отриманого в результаті гідрохлорування розчину гідролізом осаджували сурму, після чого золото сорбували на активному вугіллі марки "Ле Карбо G 210". При витяганні з розчину, що містив $67,7 \text{ мг/дм}^3$ золота, ємність вугілля склала 140 міліграм Au/g при залишковому вмісті у фільтраті $0,1 \text{ мг/дм}^3$ (витягання золота 99,9 %). Насичене золотом вугілля після термообробки при 873 К в електропечі направляють на плавку. Даний процес знаходиться в промисловій експлуатації з 1980 р.; продуктивність установки 16 т шлаку в добу (двозмінний режим роботи по 8 ч в зміну). У табл. 9.10 наведено дані, що характеризують витратні показники по сировині, реагентам і основним продуктам процесу (витрата за одну робочу зміну). Швидкість подачі хлору змінюється від 200 кг/год. (у початковий період) до 10 кг/год. (після закінчення розчинення

сурми) і контролюється за значенням окислювально-відновлювального потенціалу пульпи.

Таблиця 9.10 – Розподіл золота, сурми і реагентів в продуктах переробки шламів

Продукт	Маса, кг				Об'єм, м ³	
	Твердого	Sb	Au	реагента	Продукту	H ₂ O
Сухий початковий концентрат	800	256	1,0	–	–	–
Початкова пульпа	800	256	1,0	–	2,0	1,20
Хлор-газ	–	–	–	960	–	–
Пульпа гідрохлорування	260	26	0,1	–	–	1,20
Кек фільтрації I	260	26	0,1	–	–	0,26
Пульпа гідролізу	383	230	0,9	–	–	9,40
Кек фільтрації II (осад гідролізу)	336	208	0,002	Сліди	–	1,30
Золотовмісний фільтрат	–	22	0,898	–	11,0	9,40
Активне вугілля	–	Сліди	0,898	–	0,9	–
Оборотний розчин після сорбції	–	22	Сліди	–	11,0	9,40

9.3 Переробка цинкових осадків

У ПАР цинкові осадки після осадження золота в процесі Меррілл-Кроу обробляють традиційним способом – на першому етапі розчиняють домішки в кислих розчинах. Після згущування і фільтрації проводять випалення кеку для видалення залишкової вологи, летючих домішок і окислення недолугованих кольорових металів, в основному свинцю і цинку. Випалення ведуть в печах з електричним нагрівом з використанням піддонів або безперервної рухомої сталевий стрічки. Товщину шару золотовмісного матеріалу (звичайний склад приведено в табл. 9.11) при випаленні підтримують на рівні 75 мм, температура випалення 823...973 К, час – 16 год. Недогарок направляють на плавку в трьохелектродних дугових печах при температурі 1473...1673 К. У піч завантажують 200...350 кг недогарка, як флюси застосовують кремнезем і буру. Плавка триває 1,5 год., після чого електроди піднімають, піч нахиляють і розливають розплав благородних металів і шлаків у форми, розташовані каскадом. Шлак потім гранулюють в холодній воді і накопичують для відправки на підприємство "Ренд Ріфейнері" (ПАР), де з шлаку витягують золото і срібло. Злитки стандартною масою 30 кг зазвичай містять, %: 86 – золота; 10 – срібла і 4 – кольорових металів.

Таблиця 9.11 – Склад золотого шламу, %

Метал	Після очищення	Після кислотної обробки і випалу	Після випалу, але без кислотної обробки
Золото	29	25	33
Срібло	3	3	3
Цинк	24	5	17
Свинець	12	19	9
Кремній	7	9	7
Сірка	3	11	5
Мідь	2	2	2
Кальцій	1	2	1
Залізо	1	1	1

Гірське бюро США розробило технологію витягання золота і срібла з цинкових осадків і катодів із сталевих "ват". Склад цинкових осадків %: 14,4 – золота; 0,35 – срібла; 0,9 – міді; 0,6 – ртуті; 2,1 – свинцю; 9,4 – цинку; 25,7 – кремнезему; 4,6 – сірки. Катодна «вата» містила, %: 20,65 – золота; 4,84 – срібла і 0,14 – міді. Цинкові осадки обробляють азотною кислотою протягом 6 год при 358 К, після чого з фільтрату осаждають срібло у вигляді AgCl. Кек фільтрації обробляють царською горілкою протягом 1 год. при 363 К, після чого з розчину осаждають губчасте золото сумішшю сечовини, щавлевої кислоти і лугу. Витягання золота з цинкових опадів складає 99,9 %. Сталеву «вату» обробляють соляною кислотою протягом 6 год при 358 К, переводячи основну масу заліза в зливний розчин. Кек подальшої фільтрації направляють на царськогорілчане розчинення і виділення золота аналогічно приведеній вище технологічній схемі для цинкових осадків.

9.4 Переробка піритових концентратів

Піритові концентрати, що отримуються з полікомпонентних руд – комплексна сировина і її використання зв'язане з рядом труднощів. Основну цінність в концентратах мають сірка, залізо, кольорові і благородні метали. При необхідності якості піритних концентратів підвищують переочищеннями флотацією. Перефлотація некондиційних піритових продуктів дозволяє не тільки отримати кондиційний піритовий концентрат, але і витягувати в пінний продукт

кольорові і благородні метали. Пінний продукт можна повернути до циклу основної рудної флотації або направити на пірометалургійний завод. Зазвичай, як перша операція переробки піритових концентратів застосовують окислювальний або окислювально-сульфатизуючий випал з уловлюванням сірчистого газу і отриманням з нього сірчаної кислоти. Недогарки переробляють по різних схемах, але майже всі вони включають хлоридосублімацію. Цей спосіб забезпечує сублімацію кольорових і благородних металів у вигляді хлоридів, які конденсують і піддають гідрометалургійній обробці для витягання цінних компонентів в самостійні продукти. Принципова схема такої обробки показана на рис. 9.3. Орієнтовний режим окремих операцій наступний:

- сірчаноокислотне вилуговування кислотою концентрації 20 г/м³ при температурі 20 °С, тривалість вилуговування 1...2 год.;
- осадження сірки за рахунок додавання хлористого кальцію і подальшого перемішування розчину при температурі 20 °С протягом 0,5...1 год.;
- осадження міді вапняним молоком при рН 4,5...5, тривалість перемішування 2...3 год.;
- осадження цинку вапняним молоком при рН 10, тривалість перемішування 1,5... 2 год.

Хлоридосублімація – ефективний спосіб обробки піритових огарків, проте він складний по апаратурному оформленню, вимагає хорошої системи пило- і газоуловлювання. У зв'язку з цим інтерес має технологія, що передбачає сульфатизуючий випал піритових концентратів з подальшою гідрометалургійною обробкою недогарка по повній схемі, тобто що включає випал і обробку недогарків. Це доцільно проводити лише у тому випадку, коли об'єм концентратів і географо-економічні умови району розташування родовища або фабрики допускають можливість будівництва спеціального підприємства. У решті випадків слід орієнтуватися на обробку концентратів на існуючих заводах або на місці отримання. Зокрема, деякі концентрати, в першу чергу з підвищеним вмістом благородних металів, після окислювального випалу можна направляти як флюс в плавку на свинцеві і мідеплавильні заводи. Золото або срібло при цьому концентруються в свинці або міді і витягуються потім при рафінуванні цих металів. Концентрати з пониженим вмістом благо-

родних і кольорових металів, але високоякісні за змістом сірі, можна відправляти на сірчаноокислотні заводи.

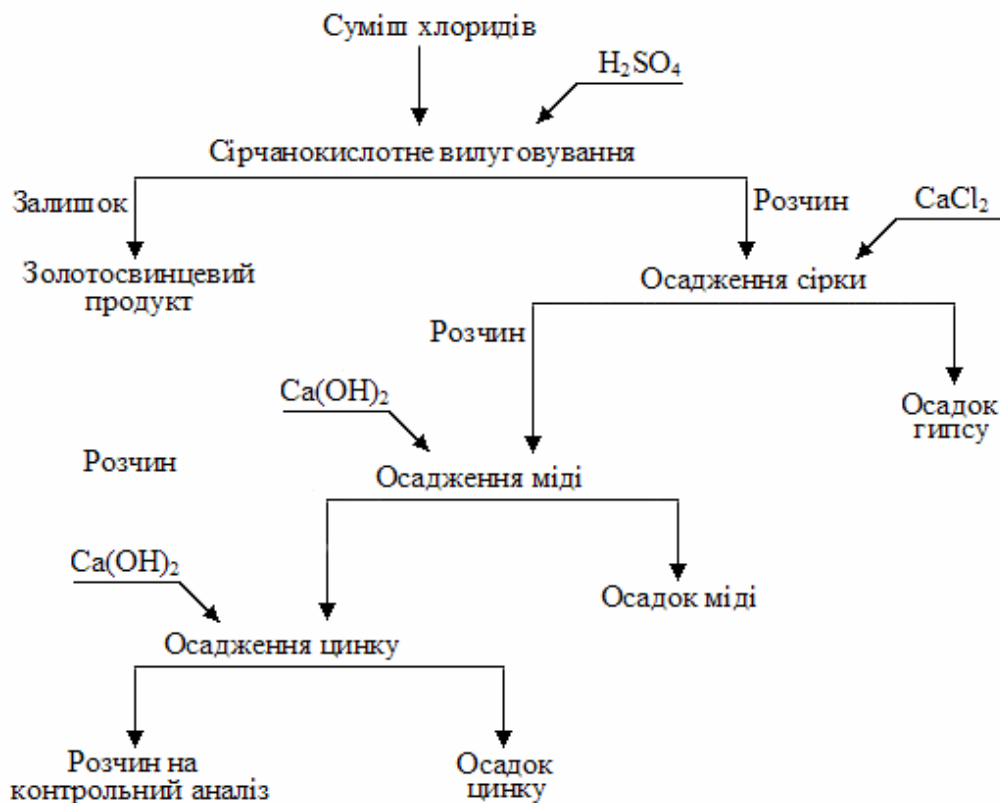


Рисунок 9.3 – Принципова схема гідрометалургійної переробки хлоридів, що отримано хлоридосублімацією з піритових огарків (по Зеленову).

Спеціальною проблемою є переробка піритових недогарків – відходів хімічних виробництв, об'єм накопичення яких складає мільйони тонн, а зміст золота досягає декілька грамів на тону. В принципі до переробки цієї сировини можуть бути застосовані описані вище технології.

Контрольні питання до глави 9

1. Які напівпродукти містять БМ?
2. Способи переробки анодних шлаків?
3. Як витягують БМ з руд інших металів?
4. Як переробляють цинкові осади, піритні концентрати та недогарки?

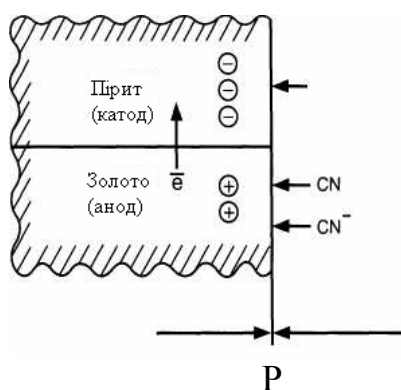
10 ЧИННИКИ, ЩО ВИЗНАЧАЮТЬ ВИБІР СПОСОБУ ЦІАНУВАННЯ УПОРНИХ ЗОЛОТО І СЕРЕБРОВМІСНИХ РУД

10.1 Упорність золотовмісних руд

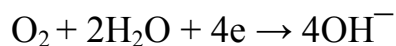
Витягування золота і срібла при вилуговуванні руд ціаністими розчинами залежить від ряду чинників. Основним з них є ступінь звільнення золотин від асоціації їх з рудними і породоутворюючими компонентами. Руди містять золото в трьох основних формах:

- а) вільне;
- б) що знаходиться в асоціації з рудними мінералами (зростки);
- в) тонковкраплене в мінералах, головним чином в кварці і сульфідах.

Особливу категорію складають золотини, покриті поверхневими плівками ("золото в сорочці"). Оскільки швидкість розчинення металевого золота визначається дифузією, важлива величина поверхні контакту золотин з розчином. У найбільш сприятливих умовах знаходяться вільні частинки металу, поверхня яких повністю доступна дії розчинника. В деякій мірі це відноситься і до зростків золота з рудними мінералами. При розчиненні золота, що знаходиться в зростках з мінералами - провідниками (сульфіди, оксиди заліза і так далі), діє електронний обмін між золотинами і окислювачем – киснем (рис. 10.1). На катоді



На катоді



На аноді

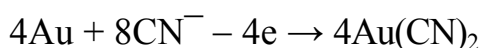


Рисунок 10.1 – Дія короткозамкнутого мікрогальванічного елементу: золото-пірит

Розчинення золота в даному випадку можна розглядати як результат дії короткозамкнутого мікроелементу, що утворено частинкою золота і тим мінералом, в який вона вкраплена. Золото є ано-

дом, а FeS_2 – катодом. Аніони CN^- , що дифундують до золота, розчиняють його по реакції:



Електрони розряджаються на катоді, де відбувається деполяризація. Можна вважати, що золото, яке присутнє в початковому матеріалі у вигляді вільних зерен і зростків, теоретично повинно повністю витягуватися в циклі вилуговування. Втрати металу в цьому випадку визначатимуться кількістю вкраплень металевого золота, що не мають контакту з розчинником. Таким чином, можна заздалегідь сформулювати наступні причини упорності золотовмісних руд по відношенню до стандартного процесу ціанування:

- тонка вкрапленість золота в мінералах;
- наявність на поверхні вільних золотин мінеральних плівок, що утрудняють контакт частинок металу з розчинником – ціанідом;
- наявність в початковій руді речовин, що грають роль природних сорбентів золота з ціаністих розчинів;
- хімічна депресія золота деякими рудними компонентами.

До категорії упорних відносяться золотовмісні руди і концентрати, обробка яких в нормальних умовах ціанування не забезпечує достатньо високого витягування золота в товарну продукцію або ж пов'язана з підвищеними економічними витратами на окремі технологічні операції (подрібнення, ціанування, обезводнення, осадження золота з розчинів і так далі). Вважається, що руди задовільно обробляються ціаністим процесом, якщо при цьому:

- вміст золота у відвальних хвостах ціанування не перевищує 0,5...1 г/т, а витягування його в розчини складає 90 % і вище;
- достатнім ступенем подрібнення руди перед ціануванням є подрібнення її до 80...90 % фракції –0,074 мм;
- витрата ціаніду на хімічні реакції взаємодії з рудними компонентами не перевищує 0,5...1 кг/т;
- достатньо повне витягування золота в розчини досягається після перемішування ціаністої пульпи в стандартних апаратах – перемішувачах пневматичного і пневмомеханічного типу протягом 24 год.;
- осадження золота з розчинів, що отримані в процесі вилуговування, відбувається ефективно стандартним методом – цементацією на металевому цинку (витягування золота не нижче 95...97 %);
- ціаністі рудні пульпи відносно легко згущуються і фільтруються.

Перерахованим вимогам зазвичай задовольняють кварцові зо-

лотовмісні руди з невеликим вмістом сульфідних і окислених мінералів заліза за наявності в цих рудах золота переважно у вільному металевому стані. Решта всіх руд може бути в тому або іншому ступені віднесена до категорії упорних, таких, що вимагають застосування спеціальних умов обробки. Слід мати на увазі що руді, які є упорним матеріалом для ціанування, часто легко піддаються збагаченню. Так, наприклад, золото, що асоціюється з сульфідами, може бути достатньо повно витягнуто з руди методом флотації. Крупне золото, що поволі розчиняється в ціаніді, а також золото, покрите поверхневими плівками, добре витягується в гравітаційні концентрати. Комбінація гравітації і флотації складних золотовмісних руд нерідко дозволяє отримувати відвальні хвости і відносно багаті по золоту концентрати. Проте високі технологічні показники, що досягаються в процесі збагачення золотовмісних руд, ще не дають підстави виключати їх з числа упорних. Компоненти, що містяться в початкових рудах і сприяють порушенню процесу ціанування, в переважній більшості переходять разом із золотом в концентрати. Концентрати як би "успадковують" упорність руд, але з'являються більше зручнішим об'єктом для подальшої переробки з-за меншого об'єму.

Головним показником, що характеризує ступінь упорності руд в ціаністому процесі, є коефіцієнт витягування золота на стадії вилуговування K_E , який може бути представлено у вигляді наступного загального виразу:

$$K_E = 1 - (K_{\Phi} + K_{x1} + K_{x2})$$

У цьому виразі K_{Φ} , K_{x1} , K_{x2} – відповідно, коефіцієнти, що характеризують відносну кількість золота, що не витягли в процесі ціаністого вилуговування через цілий ряд чинників, які відносяться до особливостей речового складу сировини, що переробляється.

Коефіцієнт K_{Φ} (коефіцієнт фізичної депресії золота) відображає кількість Au , що асоціюється з щільними і нерозчинними в $NaCN$ мінералами: сульфідами, оксидами, кремнеземом – і з цієї причини ізольованого від контакту з ціаністими розчинами. Величина K_{Φ} може досягати високих значень (0,8...0,9), причому вона, як правило, не залежить від умов ціанування і визначається в осно-

вному гранулометричною характеристикою матеріалу, що ціанують(у тому числі і гранулометричною характеристикою самого золота). При ціануванні руд з яскраво вираженою фізичною депресією золота зазвичай спостерігається швидке наростання концентрації металів в розчинах до певної межі, що зберігається постійною при подальшому збільшенні тривалості вилуговування.

K_{x1} , K_{x2} – коефіцієнти хімічної депресії золота, які характеризують негативний вплив рудних компонентів на швидкість і повноту переходу золота в розчини на стадії вилуговування.

Хімічна депресія золота при ціануванні може виявлятися в двох різних формах. Хімічна депресія першого роду пов'язана з уповільненням процесу розчинення золота унаслідок поглинання кисню і активного ціаніду окремими мінеральними компонентами руди, осадженням на поверхні золотин всякого роду поверхневих плівок і так далі Основними хімічними депресорами золота першого роду є антимоніт Sb_2S_3 , різні сульфідні і окислені мінерали міді, піротин $Fe_{1-x}S$ і деякі інші. Хімічна депресія другого роду полягає в поглинанні рудними компонентами розчиненого золота. Найчастіше ця форма депресії виявляється при ціануванні золотих руд, що містять активну вуглисту речовину. До хімічних депресорів золота (другого роду) можуть бути також віднесені тонкоподрібнені сульфідні і кварц, гідроксиди заліза, марганцю, деякі різновиди глини і так далі

На відміну від K_{ϕ} , значення коефіцієнтів хімічної депресії золота першого і другого роду залежать від умов ціанування (концентрації $NaCN$, рН середовища, числа стадій і загальної тривалості вилуговування, введення в пульпу різних хімікатів, іонообмінних смол і так далі) і для однієї і тієї ж руди можуть коливатися в досить широких межах. Даний чинник має практичне значення при оцінці можливостей ціанування руд, що містять хімічні депресори золота.

Золоті руди рекомендується підрозділяти (рис. 10.2) на прості (технологічний тип А), при ціануванні яких не спостерігається яскраво вираженої депресії золота рудними компонентами, і упорні, які, у свою чергу, включають три технологічні типи: руді з тонковкрапленим золотом (переважає фізична депресія золота) – техно-

логічний тип Б; руди, що проявляють при ціануванні хімічну депресію золота першого роду – технологічний тип В; руди, що проявляють при ціануванні хімічну депресію золота другого роду – технологічний тип Г. Про між кожного з цих трьох типів (В - Г) виділені технологічні різновиди руд залежно від того, які компоненти є конкретною причиною депресії золота в ціаністому процесі.

Так, наприклад, до технологічного типу Б віднесені руди, що вміщують золото, яке тонко вкраплене в кварці (B_{Si}), сульфідах заліза (B_{FeS}), сульфідах кольорових металів ($B_{S(KM)}$), гідроксидах заліза ($B_{OK(Fe)}$), гідроарсенатах заліза ($B_{OK(As)}$), оксидах марганцю ($B_{OK(Mn)}$) і т.д. Руди, що відносяться до технологічного типу В, вміщують сурм'янисті (B_{Sb}), мідисті (B_{Cu}), піротиновмістні (B_{FeS}). К технологічному типу Г віднесені вуглисті ($\Gamma_{вугл}$) та глинисті ($\Gamma_{гл}$) руди.

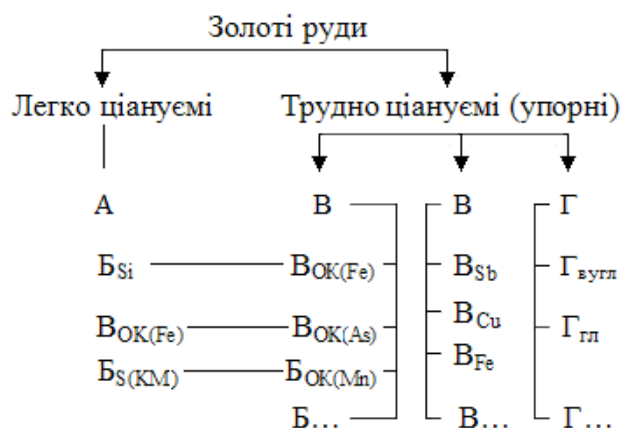


Рисунок 10.2 – Класифікація золотих руд по ступеню і характеру їх технологічної упорності

Відповідно до пропонованої системи класифікації один і той же тип руди може включати матеріали, що істотно розрізняються між собою по хімічному і мінеральному складу. Це означає, що технологія переробки вказаних руд повинна бути заснована на якихось загальних принципах, які не залежать від тих індивідуальних особливостей руди, що відрізняють її від інших представників (різновидів) руд даного типу. При цьому допускається, що кількість технологічних різновидів упорних золотих руд може зрости за рахунок нових, поки мало вивчених категорій мінеральної сировини.

З метою визначення технологічного типу конкретної руди

розроблена методика оцінки золоторудної сировини, що заснована на кількісному визначенні коефіцієнтів K_F , K_{x1} , K_{x2} (рис. 10.3). Крім цього, повинні бути використані дані хімічного аналізу і мінералогічних досліджень.

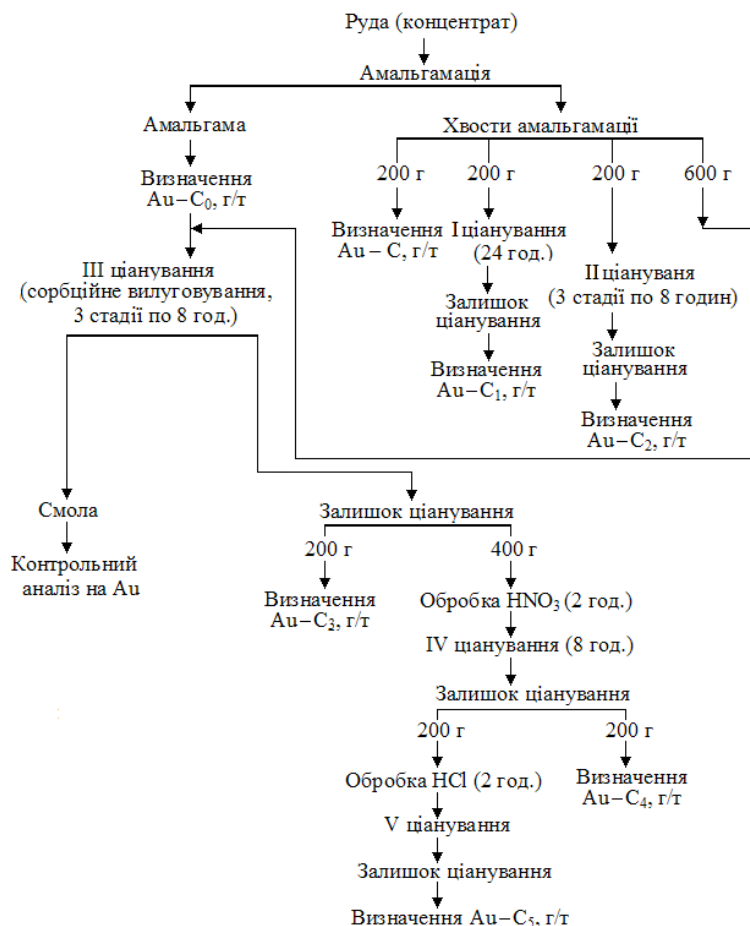


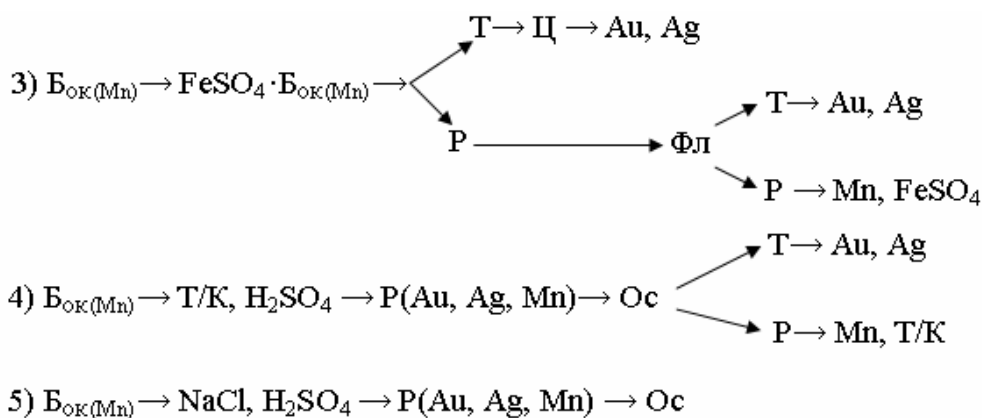
Рисунок 10.3 – Схема технологічного випробування золотовмісних руд і концентратів, що рекомендується – (0,15 мм; 1,2 кг)

10.2 Принципи переробки упорних золотовмісних руд і концентратів

Можливі два принципові підходи до вирішення проблеми переробки наполегливої золоторудної сировини. Перший з них припускає збереження ціаністого процесу як основний метод отримання товарної золотовмісної продукції. Забезпечення показників витягування золота в даному випадку досягається за рахунок включення в технологічну схему додаткових операцій або використання спеціальних прийомів ціанування, метою яких є зниження до міні-

муму величини фізичної або хімічної депресії золота. Альтернативою даному підходу є заміна ціанування іншими металургійними процесами, по відношенню до яких технологічна упорність руди (концентрату) виявляється менше. Перший з названих шляхів представляється поки ефективнішим, тому він прийнятий за основу.

Руди, що містять тонковкраплене золото (Б). Радикальними методами підготовки руд даного типу до ціанування є механічний (подрібнення), хімічний (вилуговування) або термохімічний (випал) розтин золота, що асоціюється з відповідними мінеральними компонентами. Встановлено, що методи тонкого і надтонкого подрібнення забезпечують, як правило, помітне зниження втрат золота з хвостами ціанування при обробці майже всіх різновидів наполегливих золотих руд, що відносяться до технологічного типу Б (рис. 10.4). Проте стосовно сульфідних руд і концентратів з пірит-арсенопіритною мінералізацією (B_{FeS}) ефективність даного прийому істотно знижується з-за неповноти розтину дисперсного золота і зростаючої хімічної активності сульфідних мінералів, що сприяє переходу матеріалу з однієї форми технологічної упорності в іншу. Тому рекомендується використовувати даний метод підготовки до ціанування головним чином для нессульфідних матеріалів ($B_{ок} > B_{Si}$).

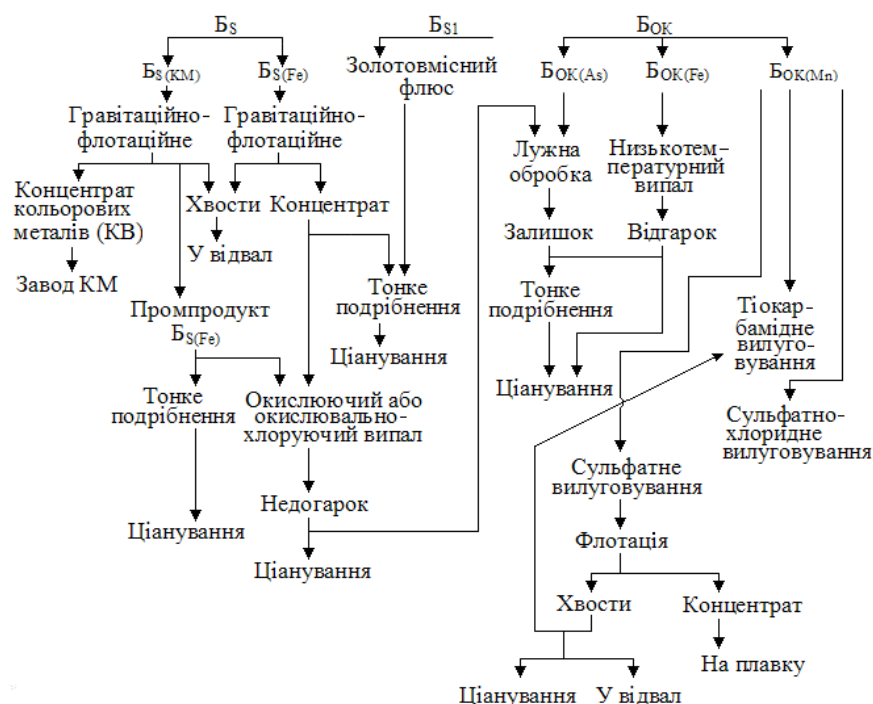


де Т – твердий продукт; Р – розчин; Ц – ціанування; Т/К – тіокарбамид; Фл – флотація; Ос – осадження.

З відомих методів хімічного розтину дисперсного золота перед ціануванням найбільший інтерес мають такі, які забезпечують можливість:

а) вилуговування (або розкладання) золотовмісних мінералів без застосування високих температур і тиску (безавтоклавний режим);

в) достатньо ефективної нейтралізації розчинів, що отримують, перед їх ВИКИДОМ.



Таким умовам задовольняють наступні варіанти гідрометалургійної переробки упорних золотовмісних руд:

Варіант 2, що рекомендується як основний метод хіміко-металургійної переробки руд, концентратів, недогарків, в яких золото тісно асоційоване з арсенатами або гідроарсенатами заліза. Отримувані в циклі лужного вилуговування розчини піддаються вапнуванню, внаслідок чого відбувається регенерація каустику і очищення розчинів від миш'яку.

300

розчини сульфату заліза (II). Срібло і золото частково розчиняються в сульфатних розчинах, витягуються флотацією; витягування марганцю здійснюється методом електролізу.

Достатньо перспективним є Варіант 4 тіокарбамидного вилуговування марганцевистих руд, який так само, як і попередній варіант, припускає високу комплексність використання сировини і регенерацію розчинника (тіокарбамиду).

Принципово новим підходом є використання окислювальних властивостей з'єднань марганцю у вигляді MnO_2 або MnO_3 для розчинення золота і срібла в системі $NaCl + H_2S$ (Варіант 5). Газоподібний хлор, що виділяється в такій системі, повністю засвоюється розчином і володіє високою хімічною активністю по відношенню до благородних металів.

Найбільш ефективним методом розтину дисперсного золота, що асоціюється з сульфідами заліза (пірит, арсенопірит), є випал. При нагріванні золотовмісних сульфідів в нейтральній або окислювальній атмосфері в результаті дисоціації або окислення сульфідів відбувається різка зміна фізичної структури мінеральних зерен. Пори, що утворюються, і мікротріщини дозволяють ціаністим розчинам проникати всередину зерна і розчиняти тонкі включення золота. Аналогічна картина має місце і при випалу (прожаренню) золотовмісного лимоніту. Ступінь і повнота термохімічного витягування при ціануванні визначаються багатьма чинниками: мінеральним складом матеріалу, що випалюється, характером присутнього золота, температурою випалення та ін. Для кожної руди або концентрату повинні бути встановлені свій оптимальний режим випалу і своя схема гідрометалургійної переробки недогарків.

Окислювальний випал пірит-арсенопіритних золотовмісних матеріалів дозволяє разом із золотом витягувати і утилізувати у вигляді відповідних товарних продуктів миш'як і сірку і, отже, може розглядатися як метод комплексної переробки даного виду сировини. Як правило, випалу піддають не початкові руди, а гравітаційно-флотаційні концентрати із вмістом сірки $\sim 20\%$ і вище, що дозволяє здійснювати процес випалу автогенно, тобто без витрат додаткового палива. Руди, що містять хімічні депресори золота першого роду (В). Відповідно до запропонованої системи технологічної кла-

сифікації золоторудної сировини до даного типу віднесені мідисті (B_{Cu}), сурм'яністі (B_{Sb}) і піротинвмістні (B_{FeS}) золоті руди і концентрати. Переробка вказаних руд може бути здійснена в принципі по одному з наступних варіантів (рис. 10.5):

- 1) пряме ціанування руди(концентрату) в спеціальному режимі;
- 2) ціанування руди (концентрату) після попередньої термохімічної обробки, що має на меті переведення хімічних депресорів золота в менше активну форму (наприклад, піротину в гематит; антимоніту в тетраоксид сурми Sb_2O_4 і так далі);
- 3) виведення хімічних депресорів з руди до ціанування методами механічного або хімічного збагачення з переробкою отримуваних продуктів в окремому технологічному циклі.

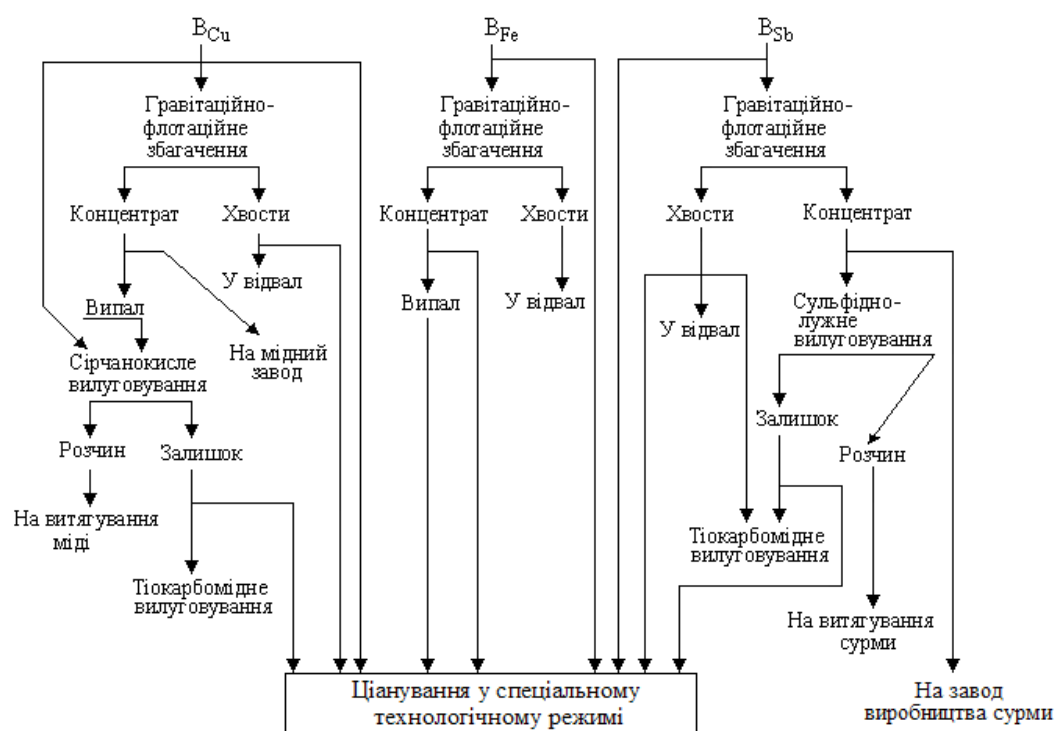


Рисунок 10.5 – Варіанти переробки золотих руд, що відносяться до технологічного типу В

Варіант 1 має інтерес головним чином у разі переробки матеріалів, що характеризуються слабо або помірно вираженою технологічною упорністю. Найбільший ефект від застосування варіанту 2 досягається за наявності в матеріалі, що відпалюють, одночасно і хімічних (сурма, мідь, піротин), і фізичних депресорів золота (сульфіди заліза і миш'яку), коли випал дозволяє вирішити відразу обидві проблеми: пасивацію домішок і розтин тонко-вкрапленого золота. Разом з тим, необхідно відзначити, що вказані варіанти

(особливо Варіант 1) володіють обмеженими можливостями з погляду сумісного витягування сурми і міді, які при значних концентраціях в руді не тільки виконують роль хімічних депресорів золота, але і самі є корисними компонентами. Тому переробку золотих руд з підвищеним вмістом Sb і Cu рекомендується здійснювати по схемах, що передбачають комплексне витягування цінних компонентів на основі комбінації ціаністого процесу із збагаченням флотацією руди, випалом і сірчаноокислим вилуговуванням (B_{Cu}) або сульфідно-лужним вилуговуванням (B_{Sb}). Руди, що характеризуються природною сорбційною активністю (Γ). Типовими представниками золотих руд даного типу є вуглісті ($\Gamma_{\text{вугл}}$).

Найбільш складною представляється проблема металургійної переробки золотих руд при одночасній присутності в них сорбційно-активного вуглецю, вільного золота і сульфідів.

Одним з раціональних методів переробки золотовмісних вуглистих руд з помірною сорбційною активністю є ціанування їх в режимі сорбційного вилуговування з використанням синтетичних сорбентів (рис.10.6).

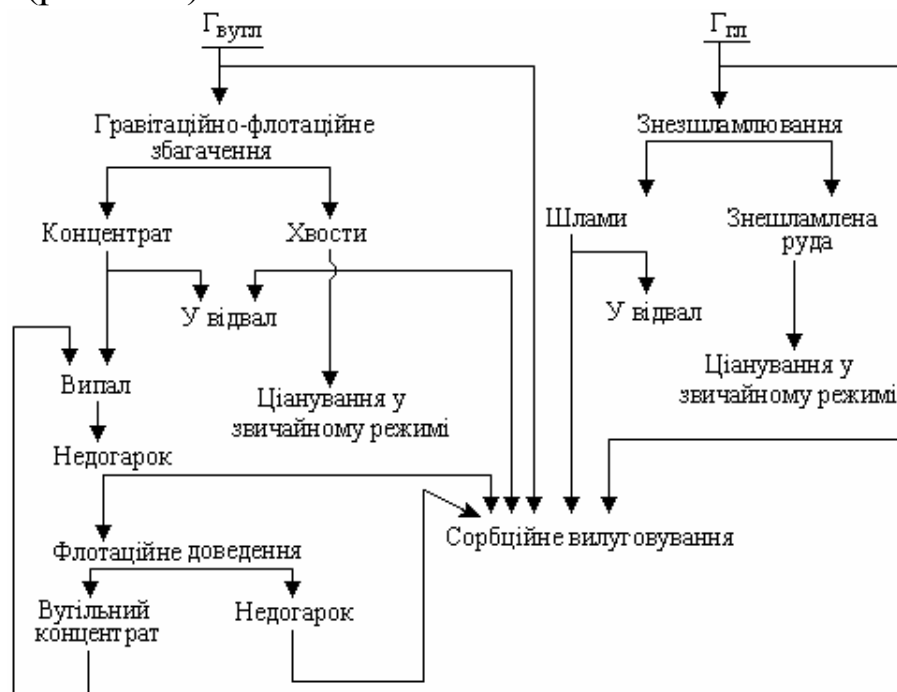


Рисунок 10.6 – Варіанти переробки золотих руд, що відносяться до технологічного типу Р.

Для успішного здійснення даного процесу необхідно дотримуватись наступних умов:

1. Скорочення до мінімуму тривалості попереднього ціанування матеріалу з метою перекладу основної кількості золота в розчини до початку про-яву сорбційної активності вуглистої речовини.

2. Використання щодо міцних за вмістом NaCN розчинів (0,1...0,2 % замість 0,005...0,01 %). Крім інтенсифікації вилуговування золота, збільшен-ня концентрації розчинника сприяє ослабленню сорбційної активності руди і зниженню втрат металу з твердою фазою відвальних хвостів.

3. Вилуговування при підвищених завантаженнях сорбенту залежно від величини сорбційної активності руди (концентрату).

Для концентратів, що характеризуються підвищеною сорбцій-ної активністю і що містять велику кількість золотовмісних сульфідів, ефективність даної технології знижується у зв'язку з необхідні-стю використання значних потоків сорбентів і недорозчиненням золота на стадії вилуговування. Тому ціанування матеріалів такого типу рекомендується здійснювати після попереднього окислюваль-ного випалу. Враховуючи труднощі отримання повністю зневугле-цьованих недогарків, рекомендується піддавати недогарки перед ціануванням додатковій флотації.

Варіант сорбційного ціанування уявляється найбільш ефекти-вним і при переробці глинистих руд ($\Gamma_{\text{вугл}}$), золото в яких переваж-но пов'язане з тонкими фракціями мулу. Основними причинами технологічної упорності таких руд в ціаністому процесі є помітна (хоча і слабо) сорбційна активність; здатність утворювати при ви-луговуванні структуровані пульпи; надзвичайно низька фільтрує-мість і пов'язані з цим труднощі відмивання розчиненого золота. Гідрометалургійний варіант переробки глинистих золотих руд, що рекомендовано до використання, який включає як основні переділи подрібнення руди в ціаністих розчинах, класифікацію пульпи на мул і піскову фракції, відмивання пісків (після їх додаткового вилу-говування) від розчиненого золота, сорбцію золота з фракції мула пульпи і промивних розчинів піскової секції іонообмінними смола-ми. Варіант роздільного ціанування (з іонообмінним закінченням) в принципі може бути рекомендовано і для переробки деяких вугле-цьовмісних руд, оскільки в ньому найефективніше реалізуються такі переваги сорбційного вилуговування, як безфільтраційність і нейт-ралізація природних сорбентів золота, що концентруються, як пра-вило, у фракції мула пульпи.

10.3 Характерні особливості деяких руд і концентратів та їх вплив на технологію витягування золота і срібла

10.3.1 Безпосереднє ціанування концентратів флотації

При реалізації цього процесу необхідно оцінювати необхідність включення в технологічну схему деяких операцій:

1. Проведення тонкого і надтонкого подрібнення – до 95 % $-0,074$ мм (іноді 95 % $-0,043$ мм). Крім різкого збільшення витрат на подрібнення, фільтрацію і згущування, цей метод має і інші недоліки:

- в порівнянні з кварцем сульфіди подрібнюються важче, для тонких класів спостерігається зворотний процес – сегрегація;
- відсутнє надійне устаткування для надтонкого подрібнення. Випробувані типи млинів (кульові, рудно-галечні, самоподрібнення, струменеві, планетарні, вібромлини) не дали задовільних технічних і економічних результатів;
- тонкоподрібнені сульфіди інтенсивно реагують з киснем і ціанідом, різко збільшуючи витрату цих реагентів.

2. Використання перед ціануванням лужної обробки пульпи для переводу з'єднань Fe^{2+} в Fe^{3+} . Це необхідно для зниження витрат реагентів і запобігання утворенню фазових плівок простого ціаниду заліза на поверхні золотин.

3. Враховуючи високу (в порівнянні з кварцом) щільність сульфідів і підвищену в'язкість пульп, необхідно при ціануванні застосовувати інтенсивне перемішування, наприклад в пневмомеханічних апаратах або апаратах з турбінними мішалками. З позитивними результатами випробувані віброагитатори, що дозволяють за рахунок пульсацій, які реалізуються на межі розділу твердої і рідкої фаз, прискорювати масопереніс в 5...10 раз. Необхідна посилена аерація пульпи, для чого можливе використання технічного кисню, інших окислювачів, зокрема пероксидів, а також використання автоклавних методів.

4. Необхідна підвищена концентрація ціаниду (до 0,05...0,15 %), з-за його підвищеної витрати, і більше розрідження пульпи до $\text{ж:т} = (2...3):1$ для зменшення її в'язкості.

5. Використання при ціануванні оновлення розчинів, для чого в каскад агітаторів вводять згущувачі або фільтри.

6. Для повнішого відмивання розчиненого золота необхідно використовувати стадіальну фільтрацію з проміжною репульпацією.

7. За наявності в концентраті природних сорбентів необхідно розглядати можливість використання сорбційного ціанування.

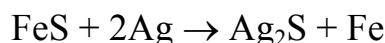
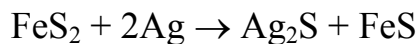
8. Оскільки витрата ціаниду висока (до декількох кілограм на тонну концентрату і більше), необхідна його регенерація.

10.3.2 Окислювальний випад – ціанування

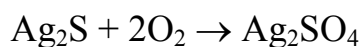
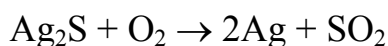
Розглянемо поведінку при окислювальному випаді золота і срібла. При перевищенні температури їх плавлення (при місцевих перегрівках в печі) благородні метали розплавляються, при цьому частинки різної форми приймають форму сфери і можуть, зливаючись, укрупнюватися. Це зменшує загальну поверхню контакту при подальшому розчиненні і збільшує його тривалість. Знижують температуру плавлення благородних металів деякі мінерали, що мають низьку власну температуру плавлення. Такими мінералами є калаверит AuTe_2 , сільванит AuAgTe_4 , петцит $(\text{AuAg})_2\text{Te}$, гессит Ag_2Te , антімонит Sb_2S_3 . Ці з'єднання при випаді при порівняно низьких температурах окислюються, переходячи в газову фазу у вигляді оксидів або випаровуючись у вигляді металу. При температурі "червоного каління" (600...700 °C) телуріди розплавляються, сублімація телуру триває, але може повністю не закінчитися, в результаті в недогарку частина золота і срібла буде "екранована". Аналогічна телурідам поведінка антімонита, який плавиться при 500...600 °C, частинки золота, знаходячись в розплаві, самі плавляться і після відгону сурми, у вигляді Sb_2O_3 , залишаються у формі крапель. Тому втрати благородних металів з хвостами подальшого ціанування іноді визначаються відміченим оплавленням, а також спіканням під впливом місцевих перегрівів.

Низькопробне золото у складі електрума або кюстеліту піддається ще більшій дії компонентів руди при окислювальному випаді. Краплі сплаву, що утворюються, можуть бути покриті шкаралупою, що складається із з'єднань срібла з сіркою, миш'яком, сурмою; в результаті може виникнути необхідність механічного стирання перед ціануванням. При ціануванні недогарків окислювального випаду срібних руд вміст срібла в хвостах ціанування в десятки, а іноді в сотні, раз вище, ніж золота, що визначається більшою хімічною активністю. Разом з тим, окислювальний випад активує деякі мінерали і хімічні сполуки срібла, підвищуючи його витягування при подальшому ціануванні. Не викликає утруднень окислювальний випад сульфідів срібла Ag_2S і різних сульфосолей (піраргирит, прустит, полібазит).

Сульфосоли в процесі випалу розкладаються з утворенням металевого срібла і оксидів сурми і миш'яку, які частково сублімують. При 400...450°C металеве срібло взаємодіє з піритом і піротином, що утворюється, по реакціях:



Сульфід срібла далі окислюється:



Металеве срібло, що утворюється при окисленні, має губчасту структуру, що полегшує ціанування. Сульфіди і сульфати срібла легко розчиняються в ціаністих розчинах за умови достатньої кількості кисню. Разом з тим, при малій швидкості окислення в системі Ag_2S - FeS можуть утворитися легкоплавкі евтектики (рис. 10.7), окислення яких відбувається значно повільніше, ніж для Ag_2S і FeS , узятих окремо. Срібний штейн, що утворюється при випалі (за складом приблизно відповідає евтектичній точці) може привести до значного переходу срібла в хвости ціанування.

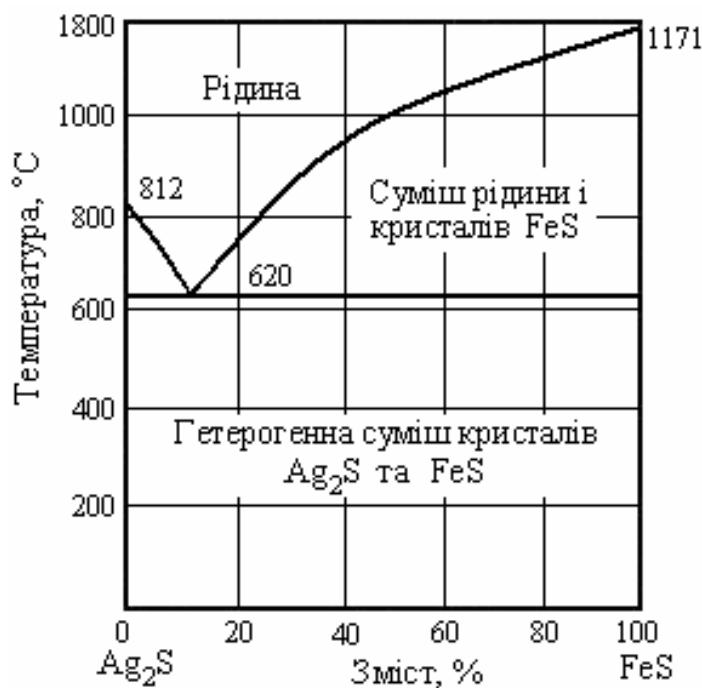


Рисунок 10.7 – Діаграма стану системи Ag_2S - FeS .

При взаємодії Ag_2S з антимонитом Sb_2S_3 можливе утворення легкоплавкої системи, близької по складу природному піраргириту. В процесі окислення розплаву сурма частково випаровується у вигляді Sb_2S_3 , частково залишається в недогарку у вигляді Sb_2O_4 або антимонату срібла AgSbO_3 . Значна частина срібла при цьому утворює металеві корольки, що важко піддаються ціануванню.

Утворення корольків металевого Au при помірних температурах випалу ($600 \dots 700^\circ\text{C}$) може відбуватися також в результаті термохімічного розкладання природних телурідів і селенідів срібла. Присутній в руді миш'як, що активно взаємодіє з металевим сріблом і його хімічними сполуками, може зробити вплив (як правило, негативний) на процес ціанування срібловмісних недогарків. Отже, разом з розтином срібловмісних сульфідів і "активуванням" упорних срібних мінералів, при окислювальному випаленні може протікати і зворотний процес пасивації окремих мінералів і хімічних сполук срібла, які в звичайних умовах легко витягуються методом прямого ціанування (металеве срібло, AgCl , Ag_2SO_4 і ін.). Тому доцільність використання окислювального випалу стосовно срібловмісних руд і концентратів повинна визначатися залежно від форм знаходження срібла в початковій сировині.

Срібловмісні мінерали можна розділити на дві категорії.

До першої відносяться мінерали, срібло з яких можливо витягувати методом прямого ціанування, без проведення окислювального випалу. Це кераргирит, прості сульфіди срібла (за умови, якщо вони знаходяться у вільному стані і не утворюють міцної асоціації з галенітом і іншими рудними мінералами), самородне металеве срібло, а також срібло, що входить до складу природних сплавів із золотом і міддю (електрум, кюстеліт, мідисте срібло та ін.).

До другої категорії відносяться мінерали, які в природному вигляді важко піддаються ціануванню і вимагають застосування окислювального випалу або інших спеціальних методів розтину. Сюди може бути віднесена вся група сульфосолей, телурідів і селенідів срібла, а також аргентоярозит, для розчинення якого зазвичай рекомендується застосування хлоруючого випалу.

Якщо в початкових рудах і концентратах переважають міне-

рали срібла, які віднесені до першої групи, застосування окислювального випалу є нераціональним навіть за умови наявності в рудах упорних для ціанування простих сульфідів срібла типу Ag_2S . Обробку таких руд слід проводити методом безпосереднього ціанування з дотриманням спеціальних режимів. Для витягування срібла з руд і концентратів, сульфосолей, що містять телуріди і інші упорні для ціанування мінерали, а також за умови присутності значних кількостей срібла, що асоціюється з сульфідами заліза і міді, може бути ефективно застосовано процес окислювального випалу при температурі 600...650 °C з подальшим ціануванням недогарків.

При здійсненні випалу повинні бути зроблені заходи по усуненню (або обмеженню) можливості утворення срібних штейнів і інших легкоплавких систем, які можуть служити причиною додаткових втрат металу з хвостами гідрометалургійної переробки недогарків. Якщо утворення таких систем при випалі є неминучим, то недогарки перед ціануванням слід піддавати додатковій обробці методами гравітаційної концентрації і іншими методами з метою виведення упорної частини срібла (у тому числі і присутніх в недогарку металевих корольків) в самостійні концентрати з подальшою обробкою їх в окремому циклі. При одночасній присутності в рудах (або концентратах) срібла у формі мінералів, що відносяться і до першої, і до другої груп, найбільш раціональною представляється схема двостадійного ціанування з проміжним окислювальним випалом. Ефективність окислювального випалу в технології переробки срібловмісних руд і концентратів може бути підвищена, якщо ці руди і концентрати, разом з сріблом, містять упорне золото, для витягування якого також потрібне термохімічне розкладання сульфідів.

Одним з найменш вивчених питань є можливість переходу благородних металів при випалі в газову і пилову фази. Присутність в руді в тонкодисперсному стані може різко міняти властивості золота і срібла при випалі, причому по аналогії з водними колоїдами ці властивості можуть змінюватися стрибкоподібно. Можна стверджувати, що в умовах масового переходу супутніх елементів і з'єднань в газову фазу спостерігатиметься сумісний винос мікрочастинок золота і срібла при температурах, які не характерні для бла-

городних металів в стандартних умовах. Такі параметри, як висока щільність і температура кипіння (сублімації) благородних металів, можуть мати значно менший вплив на величину виносу благородних металів в порівнянні з дією чинника поверхні частинок мікронного і субмікронного розміру. Вміст так званого "непомітного" золота ($< 5 \dots 7$ мкм) в сульфідних мінералах може досягати (г/т): у піриті – 110; у арсенопіриті – 2500, в халькопіриті – 20.

При низькотемпературному ($500 \dots 700$ °C) випалу галеніт PbS частково окислюється до $PbSO_4$; в результаті на поверхні галеніту може утворитися плівка сульфату свинцю, окислення припиняється і в хвості ціанування потраплять золото і срібло, що асоціюються з PbS . При проведенні високотемпературного (> 700 °C) випалу PbS оплавляється або повністю розплавляється, що може "капсулювати" благородні метали.

Халькопірит $CuFeS_2$ при випалі до 600 °C окислюється до $CuSO_4$, який добре розчиняється у воді; тому такі недогарки до ціанування можна обробити водою. В області температур $600 \dots 700$ °C халькопірит окислюється до оксиду CuO , що нерозчинен у воді, але добре розчинен в ціаністих розчинах. В цьому випадку можлива проміжна операція – вилюговування оксиду міді сірчаноокислими розчинами. При температурах вище 700 °C утворюються ферити міді $CuO \cdot Fe_2O_3$, що нерозчинні в ціаністих розчинах. Це робить принципово можливою нейтралізацію шкідливого впливу міді на процес ціанування.

10.3.3 Переробка золото-уранових і золото-уран-піритних руд

Золото-уранові руди, разом із золотом містять уран. Основна маса урану зазвичай подана уранінітом (UO_2) і тухолітом (суміш уранових мінералів з органічною речовиною). Присутні в рудах гідрооксиди заліза часто збагачені тісно асоційованими з ними оксидами урану. Вміст піриту в рудах знаходиться в межах від частки відсотка до $3 \dots 5$ %. Золото переважно середнє і велике, але у ряді руд істотна частина його знаходиться в тонкодисперсному стані і розміщена в піриті. Зустрічається золото, що асоціюється з тухолітом і покрите тонким шаром органічних речовин. Останні пере-

шкоджають змочуванню золота ціаністими розчинами і, отже, розчиненню. Для концентрації золота і (у меншій мірі) урану доцільно використовувати гравітаційне збагачення (відсадження, збагачення у важких суспензіях та ін.). Принципові схеми обробки золото-уранових руд показані на рис. 10.8.

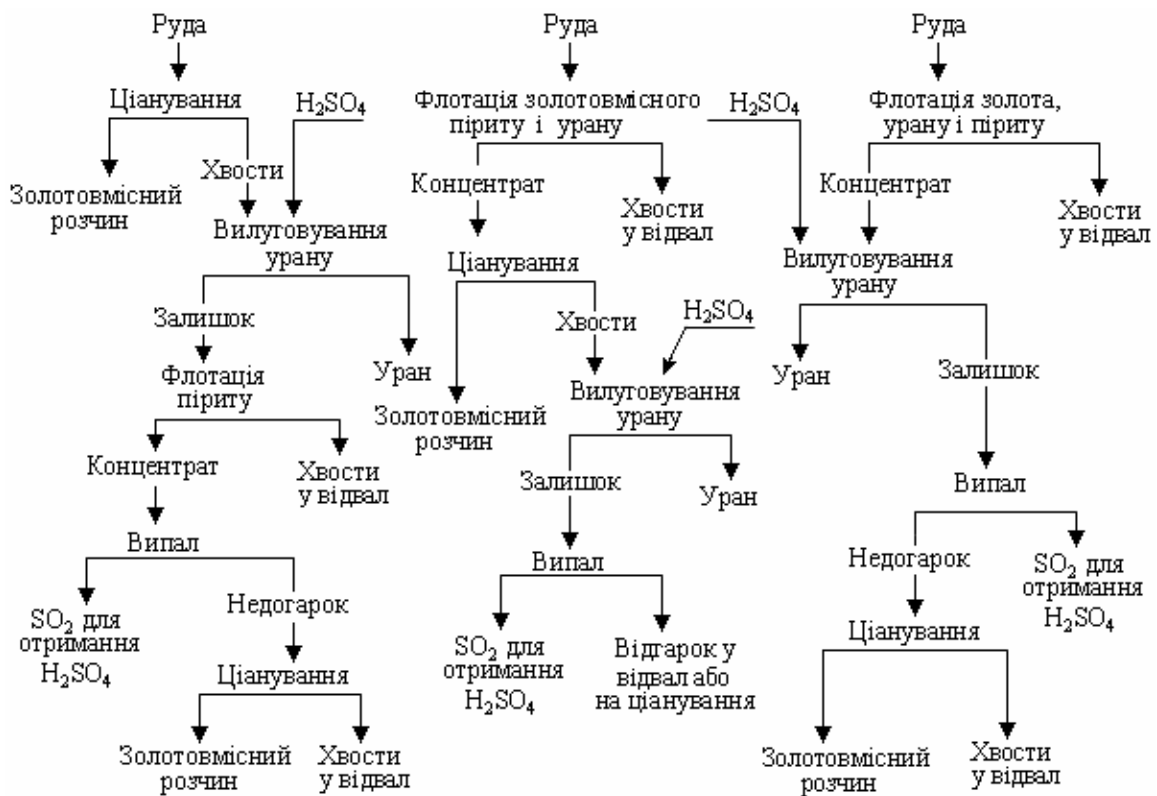


Рисунок 10.8 – Принципові схеми переробки золото-уран-піритових руд.

Схема, показана на рис. 10.8 найбільш поширена на фабриках, що переробляють золото-уран-піритові руди. Відповідно до схеми руду ціанують. З хвостів ціанування спочатку вилуговують уран, потім флотацією витягують пірит, який обпалюють, використовуючи сірчистий газ для отримання сірчаної кислоти, і недогарок ціанують. Руду і недогарок ціанують за звичайним режимом. Уран вилуговують сірчаною кислотою при рН 1...1,5 з добавкою окислювача, наприклад піролюзиту. Тривалість вилуговування складає 16...24 год. Процес можна прискорити підігріванням пульпи до 40...50 °С. На збагачувальних фабриках уран вилуговують кислотою, що отримують в результаті випалу піриту. Вилуговувати можна не всі хвости ціанування, а тільки урано-піритний концентрат, що отримано з хвостів флотації. Недолік цього методу – перехід в

концентрат флотації значної частки кварцу, активованого вапном в процесі ціанування. В цьому випадку треба застосовувати депресори порожньої породи; для активації піриту при флотації корисно додавати мідний купорос.

Схема, що показана на рис. 10.8 сприятлива для руд, при флотації яких можна отримати відвальні по золоту і урану хвости. При розробці режиму флотації необхідно враховувати властивості флотації всіх форм золота і урану: вільного золота, золотовмісних мінералів, уранвмісних гідроксидів заліза і інших компонентів. У зв'язку з цим корисне послідовне або сумісне використання в різних поєднаннях сульфогідрильних і оксигідрильних збирачів. Флотація протікає успішніше в зм'якшеній воді; оптимальне значення рН 7. Уранвмістні органічні речовини флотують з одним вспінювачем. Залишок, що виходить після вилюговування урану, нерідко містить багато шламів і мало піриту, що утрудняє його випал. Якість цього продукту можна поліпшити збезшамлюванням в гідроциклоні.

По схемі, яку показано на рис.10.8в доцільно переробляти руди, золото в яких переважно поміщене в піриті і витягується ціануванням тільки після випалу. Відмічені спроби сумістити операції вилюговування урану і золота. Встановлено, що розчин, що містить 4 % Na_2CO_3 , 1,5 % NaHCO_3 і 0,025...0,09 % KCN , вилюговує як золото, так і UO_2 . На практиці схеми обробки золото - уранових руд складніше, ніж вказані на рис.10.8. Крім флотації і ціанування вони включають грохочення для виділення багатої ураном дрібної фракції, магнітну сепарацію для отримання золото - уранового магнітного продукту, випалу піритового концентрату для отримання сірчаної кислоти і розтину золота. Такі розгорнені комбіновані схеми забезпечують високе витягування золота (до 90 %), урану і використання піриту. Початкові руди в цих випадках правильніше називати золото-уран-піритовими.

10.3.4 Переробка шламових руд

Ці руди важко згущуються і фільтруються, розчинення золота при ціануванні протікає сповільнено, відмивання розчиненого золота важке. При флотації шлами поглинають реагенти, ускладню-

ють флотацію золота і сульфідів, засмічують концентрат. Для ослаблення або усунення шкідливого впливу шламів випробовують різні методи.

1. Знешламлювання руд. Цей метод найбільш ефективний; він дозволяє поліпшити показники подальших процесів флотації або ціанування, проте виділити шлам з відвальним вмістом золота важко.

2. Використання коагуляції і флокулянтів для поліпшення стгушення і фільтрування руд.

3. Подавлення флотації шламів різними реагентами (рідким склом, крохмалем, поліакриламідом). Подавити шлами цими реагентами можна і при перочищенні концентратів.

4. Порційну подачу збирачів і вспінювачів, що дозволяє проводити флотацію в декілька прийомів. Причому готовий концентрат, завдяки перочищенням, отримують при кожній операції.

5. Флотацію з попередньою обробкою реагентами – збирачами тільки піскової фракції.

6. Селективну флотацію шламів і сульфідів. Шлами флотують із спиртами або сосновим маслом; золото і сульфіді – з сульфогідрильними збирачами.

Останній метод рідко дозволяє отримати шлами з відвальним вмістом золота. Частіше золото в шламах має промислові концентрації. Проте і в цих випадках селективна флотація може виявитися доцільною, оскільки вона в порівнянні з колективною, забезпечує вище витягування золота (у обидва концентрати) і знижує витрату сульфогідрильних збирачів. Селективною флотацією можна знешламлювати золотовмісні концентрати флотації, що містять хлорит- або серицитові шлами. Для цього концентрат обробляють протягом 5...10 хвил. сірчистим натрієм при концентрації, що забезпечує подавлення сульфідів і золота. Потім проводять флотацію без додавання реагентів, отримуючи при цьому шламовий продукт і золотий концентрат. Шламовий продукт можна перочистити з сірчистим натрієм або піддати гравітаційному збагаченню (на столі або в гідроциклоні) для виділення з нього сульфідів і золота. В деяких випадках вдається отримати шламовий концентрат з відвальним вмістом золота. Питання про доцільність випробування цього методу необхідно вирішувати з урахуванням впливу, який надає сірчистий натрій на подальші процеси обробки золотовмісного концентрату. При ціануванні шламових руд і концентратів ефективним методом є осадження розчиненого золота безпосередньо з пульпи

іонообмінними смолами або активованим вугіллям. Шлами, якщо вони подані глинистими мінералами (каолінітом, монтморилонітом, бейделітом, гідрослюдою) – сировина для виробництва керамічних виробів, вогнетривів, керамзиту, абразивних виробів, паперу і інших продуктів.

10.3.5 Переробка селенистих руд

Селенисті руди містять селен до 0,1...0,2 % в елементарному вигляді і у формах окислених з'єднань. При ціануванні руд селен, розчиняючись, викликає підвищену витрату ціаніду, утрудняє осадження золота цинком. До методів усунення або зменшення шкідливого впливу селену на ціанування можна віднести:

- ціанування розчинами із зниженою концентрацією ціаніду; розчинність селену з пониженням концентрації ціаніду в розчинах знижується;
- осадження золота з ціаністих розчинів або пульп активованим вугіллям; сорбційна здатність вугілля до золота мало залежить від присутності в розчині селену;
- випал руд при температурі 600...700 °С, в процесі якого селен майже повністю сублімується; недогарок ціанують.

10.3.6 Особливості переробки срібловмісних руд

Срібло в рудах присутнє як в самородном стані і в твердих розчинах з іншими металами, так і у формі різних з'єднань (простих і складних сульфідів, інтерметалічних з'єднань, галоїдів). У первинних золото-срібних рудах найчастіше срібло знаходиться у вигляді жантиту, піраргіриту, стефаніту, полібазиту, пруститу, самородного срібла. У невеликих концентраціях зустрічаються телуріди срібла (гессит, сільванит, петцит). В окислених рудах присутні галоїди срібла, в основному хлораргірит, сульфат (аргентоярозит), а також самородне срібло. Срібні мінерали в цих рудах часто вельми тісно асоційовані з глинистим матеріалом, оксидами заліза і марганцю. У рудах окремих родовищ тонкодисперсне срібло поміщене в марганцевих мінералах (піролюзиті, псиломелані та ін.). Вміст срібла в них досягає 4...5 кг/т. При подрібненні руд таке срібло прак-

тично не розкривається.

Гравітаційні методи збагачення дозволяють концентрувати срібло, але в набагато меншому ступені, чим золото. Руди збагачують зазвичай на відсадних машинах, які уловлюють лише відносно крупні (більше 0,1...0,2 мм) частинки важких мінералів, в основному самородне срібло, акантіт і хлораргірит. Ці мінерали, разом з великою щільністю, відрізняються пластичністю, що попереджає їх переподрібнення. Решта майже всіх срібних мінералів крихка і при подрібненні руд стають настільки дрібними, що практично не витягуються відсадженням. Срібловмісні мінерали марганцю мають щільність менше 5 г/см³ і також крихкі. Відсадженням вони витягуються погано. Більшість срібних мінералів флотують сульфогідрильними збирачами. Особливо флотоактивні телуриди срібла, сульфід, (акантіт, полібазит, стефаніт, прустит і ін.), самородне срібло з чистою поверхнею. Вапно пригнічує флотацію стефаніту, піраргіриту, пруститу і мало впливає на флотацію акантиту і полібазиту. Сильні подавлювачі багатьох срібних мінералів, в першу чергу самородного срібла – сірчистий натрій і ціанід. Витягання срібних мінералів в концентрат підвищується при стадіальній флотації, при використанні разом з сульфогідрильними збирачами оксигідрильних, при флотації знешамленого матеріалу, при тривалішій (до 20...30 хвіл.) обробці пульпи реагентами – збирачами.

Флотуємість срібних мінералів істотно залежить від присутності в пульпі мінералів інших металів, в першу чергу піриту, галеніту і халькопіриту. З урахуванням цієї залежності розроблені рекомендації по вибору реагентів при флотації срібла з руд різного складу (табл.10.1). Для виділення марганцевих мінералів з руд необхідно застосовувати гравітаційні методи, а також магнітну і електростатичну сепарацію. Руди перед цим слід подрібнити з періодичною класифікацією, щоб зменшити переподрібнення марганцевих мінералів. Електростатична і магнітна сепарації ефективніші для збагачення знешамленого матеріалу. Найповніше витягують марганцеві мінерали флотацією, яку проводять в содовому середовищі з оксигідрильними збирачами.

Таблиця 10.1 – Рекомендації по вибору основних реагентів для флотації срібла з руд

Характерні поєднання мінералів в рудах	Колективна флотація	Селективна флотація срібла і срібловмісних мінералів
Вільні мінерали срібла, пірит	Дітіофосфат і ксантогенат	Дітіофосфат
Вільні мінерали срібла, галеніт	Дітіофосфат і ксантогенат	—
Вільні мінерали срібла, сфалерит	—	Дітіофосфат
Вільні мінерали срібла, халькопірит	Дітіофосфат і ксантогенат	—
Вільні мінерали срібла і зростки з піритом	Дітіофосфат і ксантогенат	Дітіофосфат; ксантогенат
Вільні мінерали срібла і зростки з галенітом	Дітіофосфат і ксантогенат	—
Вільні мінерали срібла і зростки з сфалеритом	Сульфат міді; Дітіофосфат і ксантогенат	Дітіофосфат; сульфат міді, дітіофосфат і ксантогенат
Вільні мінерали срібла і зростки з халькопіритом	Дітіофосфат і ксантогенат	—

Виділення срібловмісних марганцевих мінералів є складним завданням, вирішенню якого заважає порівняно низька флотоактивність марганцевих мінералів і їх схильність до переподрібнення. Для вирішення цього завдання доцільно застосовувати:

- комбіновані способи, включаючи знешламлювання, гравітаційне і електромагнітне збагачення; флотацію в різних поєднаннях;
- флотацію з роздільною обробкою піскової і шламової фракцій;
- флотацію після випалу марганцевих мінералів, що забезпечує переклад карбонатів марганцю в легкофлотуємий гаусманіт. Випал проводять при температурі 900...1000 °С протягом 1 год.; при випалі відбувається збільшення шламових частинок, що дозволяє проводити подальшу флотацію, виключаючи знешламлювання;
- електромагнітне збагачення марганцевих шламів з сильномагнітним носієм, наприклад магнетитом;
- селективну седиментацію марганцевмісних шламів.

Якщо шлами складаються з марганцевих мінералів, кварцу і глини, то, стабілізуючи суспензію останніх при відповідному значенні рН, додаванням ПАА (поліакриламиду), гексаметафосфату

натрію або інших реагентів, осаджують марганцеві мінерали і крупні частинки кварцу. Подальше розділення осаду здійснюють магнітною сепарацією або флотацією. Багато срібних руд, в першу чергу окислених, обробляють ціануванням. При ціануванні найшвидше розчиняється хлораргірит, важче – самородное срібло, срібло в природних сплавах з іншими металами і прості сульфіді срібла. Не піддаються ціануванню полібазит, гесит і аргентоярозит. Розробляючи режим ціанування срібловмісних руд, доцільно випробувати вилуговування розчинами підвищеної концентрації ціаніду (до 0,3 % NaCN), триваліше вилуговування (від 100 до 200 год.), посилену аерацію пульпи, додавання в пульпу свинцевих солей, бромоціанування. При ціануванні руд, що містять арсенід або телуріди срібла, корисні добавки реагентів - окислювачів: двооксиду марганцю, перманганату калію, пероксиду натрію або барію. Руди і продукти їх обробки з високим вмістом срібла необхідно ціанувати в дві - три стадії із заміною розчинів перед кожною стадією.

Срібло з ціаністих розчинів з відносно низьким вмістом металу можна осаджувати цинковим пилом або алюмінієм. Для багатих розчинів цей спосіб мало сприятливий з-за великої витрати цинку. Швидко і практично селективно осаджується срібло сірчистим натрієм, проте витрата цього реагенту не повинна перевищувати стехіометричного відношення, інакше з-за залишкового вмісту аніона сірки подальше осадження золота ускладнюється і виключається можливість оборотного використання ціаністих розчинів. Недоліки електролізу як способу осадження срібла з ціаністого розчину полягають в тривалості процесу (3...5 год.) і значній витраті електроенергії (3...10 кВт·год/кг срібла). Ефективно осідає срібло при підкисленні розчину сірчаною кислотою до рН 2,3...2,4; ціаністий водень, що утворюється при цьому, відділяється продуванням повітря. Разом з сріблом осідають мідь, залізо, частково цинк і роданід; розчин можна направляти в оборот. Для багатьох срібловмісних концентратів флотації і гравітації необхідною операцією перед ціануванням є випал. Залежно від речового складу концентратів застосовують той або інший вид випалу.

Окислювальний випал забезпечує розкладання телурідів, селенідів, простих і складних сульфідів срібла, а також розтин сріб-

ла, ув'язненого в піриті, халькопіриті і інших сульфідах, виключаючи галеніт. Останній в умовах окислювального випалу розкладається з утворенням легкоплавких оксидів і сульфатів, які при охолодженні тверднуть разом зі сріблом, яке укладено в них, з утворенням дуже міцних гранул. В результаті срібло не розкривається і, отже, не може витягуватися ціануванням.

Результати ціанування недогарків значною мірою залежать від температурного режиму окислювального випалу. Часто оптимальною температурою є 600 °С. Відхилення в ту або іншу сторону призводять до зниження витягування срібла при ціануванні. Випал срібловмісних сульфідів заліза краще проводити в дві стадії: перша – при температурі 450...550 °С і друга – при 550... 650 °С. Якщо в результаті випалу утворюються крупні корольки срібла або срібного штейну, то огарок перед ціануванням слід піддати гравітаційному збагаченню. Відновний випал перед ціануванням може бути необхідним для окислених або частково окислених руд з срібловмісними марганцевими мінералами. В процесі випалу вищі оксиди марганцю відновлюються, одночасно відбувається відновлення окислених мінералів срібла.

Хлоруючий випал можна застосовувати до продуктів, що містять піраргірит, прустит і інші складні сульфіди срібла, а також аргентоярозит. Хлориди срібла, що виходять в результаті випалу, добре розчиняються при ціануванні. Недоліки цього виду випалу – велика витрата хлористого натрію (до 10...15 % маси матеріалу) і втрати золота і срібла унаслідок сублімації їх хлоридів. Хлоруюче-відновлювальний випал може бути особливо ефективним для матеріалів, що містять срібло і мідь. В цьому випадку при випалі спочатку утворюються хлориди міді і срібла, які потім відновлюються до металів і утворюють частинки сплаву. Ці частинки можна витягувати з недогарку флотацією або гідрометалургійним способом.

Для багатих сріблом концентратів може виявитися сприятливою плавка. Плавка на залізо-натрієвий шлак вимагає на 1 т концентрату 1,5...1,7 т соди; 0,5...0,6 т оксиду заліза і 0,2 т селітри; температура плавки близько 1200 °С. Отримуваний сплав складається в основному з срібла; за наявності золота останнє акумулюється в сплаві. Благородні метали з шлаку можна довитягнути ціануван-

ням. У табл. 10.2 приведені основні способи витягування срібла залежно від його характеристики. Дуже часто срібло в руді присутнє не в одній, а в декількох формах, що вимушує застосовувати комбіновані схеми обробки.

Таблиця 10.2. Способи витягування срібла залежно від його характеристики (по Зеленову)

Характеристика срібла	Можливі способи витягування
Крупні (більше 0,1...0,2 мм) частинки самородного срібла і природних сплавів	Гравітаційні методи збагачення; ціанування
Дрібні (дрібніше 0,1...0,2 мм) частинки самородного срібла і природних сплавів, вільні і в зростках	Ціанування; флотація з подальшим ціануванням або плавкою концентрату
Вільні і в зростках частинки хлораргіриту	Ціанування*
Вільні і в зростках частинки простих сульфідів срібла	Флотація з подальшим ціануванням або плавкою концентрату; ціанування*
Вільні і в зростках частинки телурідів, селенідів і складних сульфідів срібла, а також аргентоярозиту	Окислювальний або хлоруючий випал з подальшим ціануванням недогарку; флотація з подальшою плавкою концентрату або випалом і ціануванням недогарку
Срібло, поміщене в галеніті, халькопіриті, стибніті і інших сульфідах кольорових металів	Флотація з подальшою плавкою концентрату*
Срібло, що знаходиться в сульфідах заліза	Флотація з подальшим окислювальним або хлоруючим випалом концентрату і ціануванням недогарку*
Срібло, що знаходиться в марганцевих мінералах	Сірчаноокисле вилуговування марганцю з подальшим ціануванням залишку; відновний випал з подальшим ціануванням недогарку; флотація марганцевих мінералів з подальшою обробкою концентрату за першим або другим способами

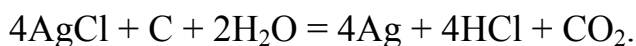
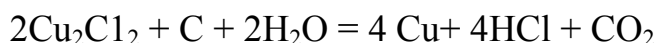
* Крупні частинки важких мінералів витягують гравітаційними способами.

На практиці срібні і золото-срібні руди переробляють в основному по двох технологіях: флотація руди з відвантаженням концентрату на пірометалургійний завод і ціанування руди. Якщо в руді є крупні частинки золота або срібла, то в технологію включають гра-

вітаційне збагачення, зазвичай на початку процесу. В окремих випадках гравітації піддають чорнові концентрати флотації перед їх перетищенням. Гравітаційні концентрати після доведення плавлять на місці, відправляють на гідрометалургійні заводи або ціанують в інтенсивному режимі. Технологію ціанування руди нерідко доповнюють флотацією для довитягування з хвостів нерозчинних в ціаністому розчині срібних мінералів і срібла, що ув'язнено в сульфідах інших металів.

10.3.7. Відновно-хлоруючий випал срібловмісних руд з флотацією недогарків

Для витягування срібла і міді з окислених мідних руд розроблено метод відновно-хлоруючого випалу. Руда, що містить (%): міді – 1,5, оксиду заліза – 14, кремнезему – 22, оксидів марганцю – 32,4, карбонату кальцію – 22, глинозему – 2,6, інших компонентів – 5,5, а також, (г/т): срібла – 150...600, після подрібнення піддається випалу при температурі 680...750 °С, в суміші з невеликою кількістю вугілля (2,5...3 % від маси руди) і куховарської солі (0,5 %). Хлориди міді і срібла, що утворюються при цьому, у присутності вуглецю і води кристалізації відновлюються до металевого стану по реакціях:



Температура відновно-хлоруючого випалу перевищує температуру плавлення обох хлоридів (відповідно 498 і 455 °С), тому основний продукт реакції виходить у вигляді гранул металеві міді, що концентрують срібло. Охолоджений недогарок додріблюється і прямує на флотацію. Як флотореагенти використовують аміловий ксантогенат натрію і соснове масло. Отримуваний концентрат містить 40...60 % Cu і 0,57...1,4 % Ag. Витягування міді складає 80...85 %, досягаючи у ряді випадків 90 %. Витягування срібла на 5...10 % нижче. При відновно-хлоруючому випалі газова фаза не повинна містити окислювач (кисень). Це необхідно для того, щоб не відбулося передчасного згоряння вуглецю до початку реакції

відновлення міді, тим паче, що значна кількість вуглецю повинна витратитися на відновний процес: $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnO}$

При температурах випалу, що перевищують оптимальне значення (680... 780 °С), можлива взаємодія між оксидом заліза і відновниками, одним з яких, окрім вуглецю, що не прореагував, може виступати і металева мідь. В цьому випадку частина міді може перейти знову в окислений стан, що спричинить підвищені втрати металів з хвостами флотації. При відновно-хлоруючому випалі необхідно підтримувати рівномірний нагрів шихти без її перемішування. Це досягається при використанні гранульованої шихти, яку отримують в нейтральній атмосфері. Для забезпечення максимальної пористості матеріалу, що створює умови для вільного проходження газів, розмір гранул прийнято 13 мм. При такому невеликому розмірі гранул в них відсутній термічний градієнт і, отже, реакції протікають однаково інтенсивно як на поверхні, так і в центрі гранул.

Контрольні питання до глави 10

1. У яких формах існує золото в золотовмісних рудах.?
2. Які золотовмісні руди відносяться до категорії упорних ?
3. Перерахуйте чинники, що визначають задовільну обробку золотовмісних руд ціаністим процесом.
4. Що таке дисперсність золота і в яких формах вона виявляється?
5. Які вимоги надаються до методів хімічного розтину дисперсного золота перед ціануванням?
6. З яких операцій складається процес безпосереднього ціанування концентратів флотації?
7. Чим визначається доцільність використання окислювального випалу срібловмісних руд?
8. Приведіть принципові схеми переробки золото-уранових руд.
9. Як усунути шкідливий вплив шламу при переробці шламистих руд?
10. Приведіть технологію відновно-хлоруючого випалу срібловмісних руд.

11 КОНДИЦІОНУВАННЯ УПОРНИХ РУД І КОНЦЕНТРАТІВ ПЕРЕД ЦІАНУВАННЯМ

Для кондиціонування золотовмісних упорних руд, в основному арсенопіритних, розроблені різні методи, частина з них знайшла промислове застосування. Найширше використовують біологічне окислення і окислювальну обробку під тиском. У меншому масштабі застосовують інші методи: Нітрокс-процес, Артек-Кешмен-процес і НМС-процес. Разом з тим, частина підприємств продовжує застосовувати традиційний окислювальний випал. У табл. 11.1 приведені дані, що характеризують методи ціанування упорних золото- і срібловмісних руд і концентратів, які використовують за кордоном в промисловому масштабі. Найбільша увага приділяється переробці вуглистих руд і гравітаційних концентратів. Це обумовлено виявленням значних запасів руд, що містять природні сорбенти золота і срібла, а також неможливістю застосування ціаністого процесу з традиційним виконанням для розчинення крупного золота, що міститься в гравітаційних концентратах. У останньому випадку унаслідок посилювання вимог до охорони навколишнього середовища на закордонних заводах різко скоротилося використання процесу амальгамування гравітаційних концентратів.

Таблиця 11.1 – Методи переробки руд і концентратів, "упорних" по відношенню до прямого ціанування

Тип руди, характер асоціації золота з рудними мінералами	Схема переробки
Крупне вільне золото	Гравітаційне збагачення, перечищення концентрату, плавка.
Золото асоційоване з сульфідами заліза	Піритова флотація, аерація з додаванням вапна, випал, ціанування
Золото асоційоване з мінералами миш'яку і (або) сурми	Флотація, випал, водна промивка недогарка, ціанування
Золото у вигляді телуридів	Флотація, випал (хімічне окислення), ціанування
Золото в міднопорфірових рудах	Плавка і електрорафінування міді з перекладом золота в анодний шлам
Золото, що асоційоване з мінералами свинцю і цинку	Флотація, витягування золота і срібла з продуктів піро- і гідрометалургійних операцій переробки свинцевих і цинкових концентратів. Іноді ціанують хвости флотації
Вуглисті руди	Окислення, флотація, поверхнева обробка руд перед ціануванням

11.1 Окислювальне випалення

Протягом останніх 50 років устаткування для випалення зазнало ряд змін. Використовувані раніше печі Едвардса замінені багатоподовими печами Мак Дугласа, Ведера і печами киплячого шару. Температура випалення різна – від 673 до 1073 К і залежить від характеристик початкової сировини.

У табл. 11.2 наведено деякі відомості по зарубіжних підприємствах, що застосовують випалення. Основним мышьяквмісним мінералом у всіх концентратах є арсенопирит, за винятком фабрики Гетчелл (шт. Невада, США), де миш'як в концентраті присутній переважно у вигляді реальгара і аурипигмента. Концентрати, що переробляються на фабриках, отримані шляхом сульфідної флотації з витяганням в концентрат 87...95 % золота. Вони містять, %: 2...38 миш'яку, 16...38 сірки, 17...38 залоза, та від 26 до 2215 г/т золота. Тільки на фабриці Гетчелл прямому випаленню піддають руду, що містить по 3% миш'яку і сірки і близько 7 г/т золота.

Підприємство Джардін (шт. Монтана, США) є одним з перших, що застосували випал арсенопиритних киплячого шару вирішено ряд проблем, зокрема, пов'язаних з вирівнюванням температури по зоні печі і складом газу. Фабрика "Кохінор" була однією з перших, які впровадили випал сульфідних концентратів в пічах киплячого шару. Недогарок, що отримано при 873 °С, володіє високою пористістю і містить 170 г/т золота. Витягування золота з недогарку концентрату, що містив 38 % As, в багатоподових печах, становить менш ніж 60 %. Недогарок містить 1,1 % миш'яку і 98 г/т золота. З розвитком процесу випалу в пічах витягування ціануванням складає 92 %.

В результаті випалу сульфідних миш'яковистих концентратів миш'як у недогарках має форму водорозчинних оксидів, арсенідів і арсенатів, сірка – в сульфатній і, частково, в сульфідній формі. Присутність значної кількості миш'яку і сірки в недогарках збільшує витрату ціаніду і вапна на стадії витягування золота. Так на підприємстві "Джайент Іеллоунайф" водне відмивання недогарку дозволило понизити витрати ціаніду з 0,8 до 0,35 кг/т недогарку. Подібне відмивання проводиться і на підприємстві Гетчелл.

Таблиця 11.2 – Показників переробки золотовмісних концентратів з використанням окислювального випалу на деяких зарубіжних фабриках

Підприємство	Продуктивність, т/добу концентрату	Кількість стадій випалу	Склад концентрату			Спосіб переробки недогарку	Витягування золота з недогарку, %	Вміст золота в хвостах ціанування, г/т
			Золото, г/т	Сірка, %	Миш'як, %			
Далні майна (Зімбабве)	25	1	10...90	22	4,5...6,0	Ціанування	95...97	4,9
Джайент Іеллоунайф майна (Канада)	195	2	127	20,1	9,3	те ж	93,7	8,0
Діккенсон (Канада)	12...15	I	69	18,9	11,0	те ж	80,0	17,0
Кохінор вілла не (Канада)	1	1	170	18,4	6,3	те ж	94,7	13,9
Кемпбелл Редлейк майнз (Канада)	60	2	2215	20,5	6,5	те ж	97,3	7,9
Голден сайкл (США)	40	1	157	23,9		те ж	97,5	4,8
Гетчелл (США)	1500	1	7	3,6	2,8	те ж	80,0	1,4
Беті (Канада)	100...125	1	26	16	2,3	те ж	92,0	3,0
Джардін (США)	20...40	2	64	20	38	те ж	60,0	39,2

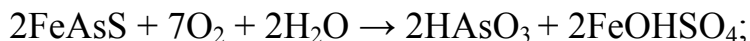
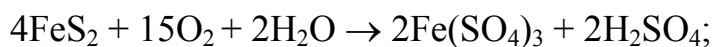
Рекомендується також попереднє аерування пульпи у присутності вапна для зменшення поглинання луку і кисню при ціануванні. Промивка і обробка недогарку вапном набувають ще більшого значення у разі застосування в схемі оборотних розчинів після осадження золота, оскільки промивка в цьому випадку запобігає надмірному накопиченню поглиначів ціаніду. Витягування золота при ціануванні недогарку, що містить 140 г/т золота, як правило, 92...94 %. Швидкість ціанування значно вища, ніж у необпалених окислених руд. Для вилуговування недогарків і згущування пульпи використовують стандартне устаткування. В деяких випадках додатково застосовують подрібнення в кульових млинах. Окислювальний випадок необхідно використовувати і для більшості сульфідних золотовмісних руд провінції Трансвааль (ПАР).

Майже на всіх підприємствах, що застосовують випадок концентратів, золото з розчинів ціанування виділяють осадженням цинковим пилом за стандартною технологією. Цементне золото плавлять і рафінують для видалення цинку і інших металевих домішок. Певні труднощі викликає присутність незначних кількостей миш'яку в розчині, оскільки миш'як осідає спільно із золотом і потрібне його відділення в процесі рафінування. У відновних умовах цементації золота цинком можливо утворення і виділення з розчину отруйного газу – арсину, що вимагає спеціальних заходів безпеки і підвищує експлуатаційні витрати. Для вирішення вказаних проблем можливо використання активного вугілля для сорбції золота з миш'яковмісних розчинів і пульп. У промисловому масштабі цей спосіб було застосовано для переробки миш'яковистого золотовмісного пилу електростатичних фільтрів підприємства "Кемпбелл Рейд лейк". Вугілля після сорбції золота може бути регенеровано, проте з-за невеликих масштабів виробництва воно прямує на плавку.

11.2 Автоклавне окислювальне вилуговування

Автоклавне окислення у водному середовищі (процес Шерріт-Гордон) здійснюється при щодо високих температурах (180...210 °C) і тиску (1800...2200 кПа). Процес здійснюють у присутності кисню в автоклавах горизонтального типу, при цьому практично

повне розкладання сульфідів досягається за 1...3 год. Важливою частиною окислювального процесу є переклад сірки з сульфідної в сульфатну форму:



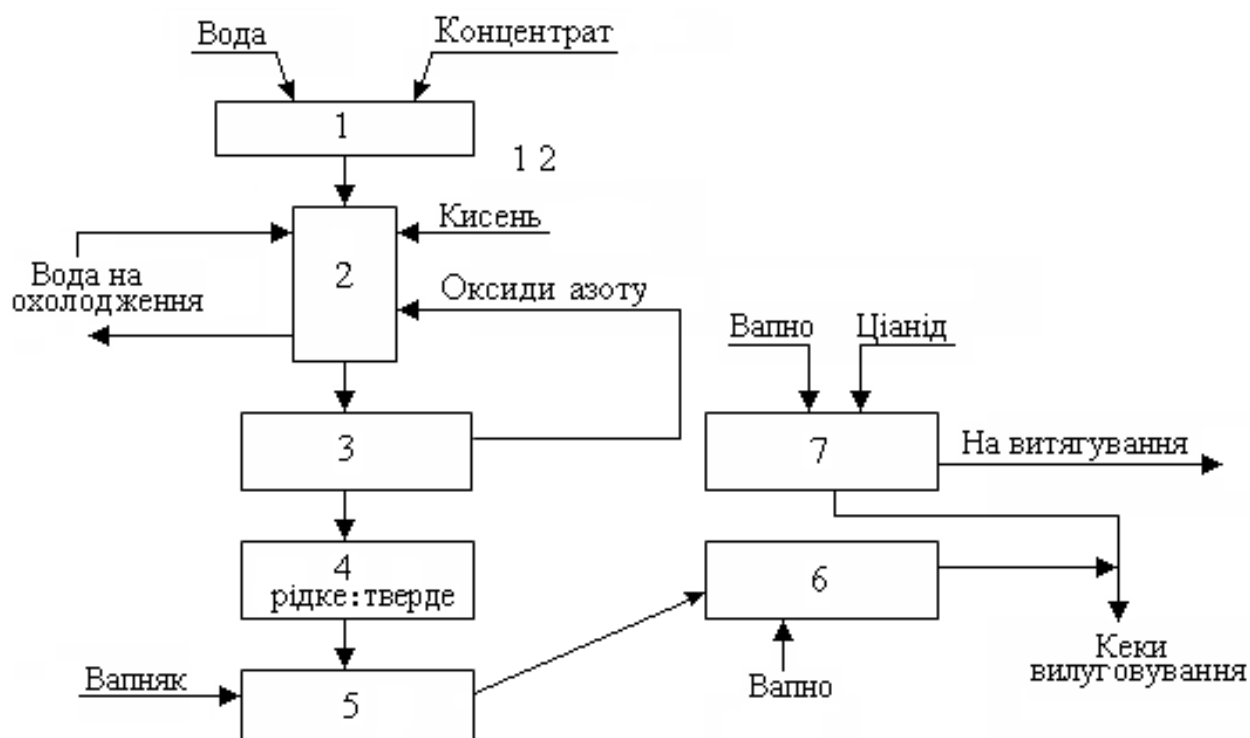
Оскільки в процесі окислення виділяється кислота, це в умовах підвищених температур сприяє гідролізу, в результаті в помітних кількостях в автоклаві можуть випадати осади арсенат двовалентного заліза, гематиту, основного сульфату заліза і ярозити. Більша кількість срібла в результаті міститиметься в ярозитах і не витягуватиметься при ціануванні. У зв'язку з цим, після операції автоклавного окислення сульфідів проводять кондиціонування пульпи, обробляючи її вапном при 80...95 °С для перекладу ярозитів в гідроксиди заліза і гіпс CaSO_4 .

В низькотемпературному варіанті автоклавного окислення у водному середовищі (Арсено-процес) для прискорення розтину сульфідних мінералів використовують каталізatori – оксиди азоту. Стандартними умовами процесу є: температура біля 100 °С і тиск 700 кПа, окислення закінчується за 15 хвил. В результаті використання низьких температур і короткого часу взаємодії при використанні цього методу осади не утворюються; таким чином, все залізо, миш'як і сульфідна сірка залишаються в розчині. Втрат срібла в цьому випадку немає. Твердий залишок окислювальної обробки (10...20 % від завантаження) поступає на ціанування, а розчин йде на нейтралізацію. Переваги Арсено-процесу перед випалом полягають в підвищенні витягування золота і виключенні утворення токсичних діоксиду сірки і триоксиду миш'яку. Сірка в початковій руді або концентраті окислюється до сульфат-іону і осідає у вигляді сульфату кальцію. Частина миш'яку в початковій сировині окислюється до арсенату і осідає із залізом у вигляді арсенату заліза. Залежно від відносної кількості іонів миш'яку і заліза можливо осадження ангідриду або гематиту.

Одночасно з розкладанням сульфідних мінералів відбувається

і деактивація органічного вуглецю. Після закінчення вилуговування реактор охолоджують, пульпу видаляють в ємність, де проводять відділення оксидів азоту (на 99 %) і повертають їх в процес вилуговування. Після автоклавного розкладання золото концентрують в кеках вилуговування, а розчин містить залізо, сірку, миш'як. Пульпу фільтрують і кек, що містить 10...20 % первинної маси, направляють на витягування золота. Нейтралізацію кислотних розчинів проводять вапном. Технологічна схема Арсено - процесу приведена на рис. 11.1.

Оскільки процес окислювального кондиціонування під тиском є екзотермічним, необхідно тримати контроль за балансом тепла в автоклаві. Процес протікає в автогенному режимі, коли в оброблюваному концентраті міститься 3...4 % сірки. Перевагами методу є висока швидкість розкладання сульфідів і отримання хімічно інертних продуктів. Недоліки методу полягають в його високій вартості і необхідності здійснення кваліфікованого контролю за ходом процесу.



1 – розпулювання; 2 – автоклавне вилуговування; 3 – видалення газів; 4 – фільтрація; 5, 6 – нейтралізація; 7 – сорбційне ціанування.

Рисунок 11.1 – Технологічна схема Арсено-процесу:

11.3 Бактерійне вилуговування

У 30-х роках минулого століття американські мікробіологи відмітили, що окислення заліза в кислих копальневих водах йде інтенсивніше і припустили, що цей процес пов'язано з діяльністю якогось виду мікроорганізмів. Цей вид сіркобактерій, що здатний окисляти двовалентне залізо, було виявлено вперше Колмером і Хинклем в кислих водах бітумінозних вугільних шахт США, а потім в кислих водах мідного кар'єру Бінгем (шт. Юта, США). Ці ж бактерії згодом були виявлені на копальні Ріо-Тванейто в Іспанії, де вже близько 300 років здійснюється вилуговування міді.

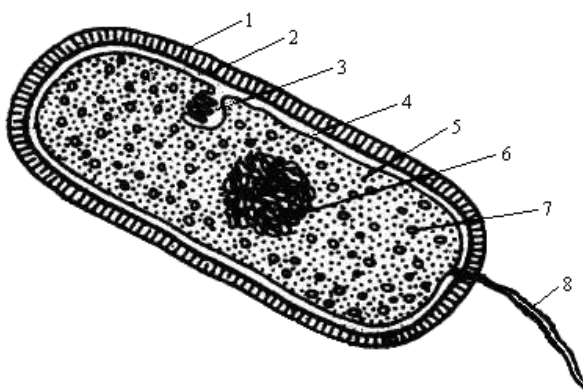
Після вивчення властивостей мікроорганізмів, здатних окисляти не тільки двовалентне залізо, але і тіосульфат, і сірку, вони були віднесені до роду *Thiobacillus*, а по здатності окисляти залізо отримали назву *Thiobacillus ferrooxidans* (тіонові залізоокислюючі) по аналогії з відомими бактеріями *Thiobacillus thiooxidans* (тіонові сіркоокислюючі). Ці тіонові мікроорганізми є аеробами, тобто здатними жити і розвиватися тільки за наявності вільного кисню. Для життєдіяльності вони використовують енергію реакцій окислення, що протікають з поглинанням вільного кисню, і володіють окислювальним типом обміну речовин (метаболізму). Деякі характеристики відмічених двох типів тіонових бактерій приведені в табл. 11.3

Таблиця 11.3 – Характеристика мікроорганізмів рудних родовищ

Найменування мікроорганізмів	Житлове середовище	Джерело енергії	Схематичні реакції, що відбуваються за участю бактерій	Умови життєдіяльності		
				Оптимальна температура, °C	pH	
					межа	оптим.
<i>Thiobacillus</i> (<i>Ferrobacillus</i> <i>ferrooxidans</i>)	Родовища сірчаних, сульфідних, вугільних і золотовмісних руд	$S^0, S^{2-}, S_2O_3^{2+}, SO_3^{2-}, Fe^{2+}$: сульфідні мінерали	S^0, SO_4^{2-} $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$	35	1,8...4,8	2...3
<i>Thiobacillus thiooxidans</i>	Родовища сірчаних і сульфідних руд	$S^0, SO_3^{2-}, S_4O_6^{2-}$	S^0, SO_4^{2-}	До 40	0,5...5,2	2...3

Найбільше важливими властивостями тіонових мікроорганізмів, з погляду гідрометалургійних процесів, є їх здатність брати участь в окисленні сульфідних мінералів і регенерації хімічних окислювачів. Отримувана при окисленні енергія використовується бактеріями для асиміляції вуглецю і побудови клітинного тіла. Менш вивчено ще один вид мікроорганізмів – гетеротрофних, що існують у ряді поліметалічних родовищ, які створюють в процесі життєдіяльності органічні кислоти. Ці кислоти здатні розчиняти золото, переводячи його в розчин у вигляді металорганічних з'єднань.

T. ferrooxidans – рухомі клітки, що мають вид паличок із закругленими кінцями довжиною 0,8...1 мкм і товщиною 0,4...0,5 мкм, з одним полярним джгутиком, що у багато разів перевершує довжину самої клітки, за допомогою якого вони пересуваються (рис. 11.2). Клітки розмножуються шляхом поперечного ділення. Зовні клітка оточена міцною клітинною стінкою, яка захищає її від несприятливих зовнішніх дій. Усередині знаходиться цитоплазма, в якій міститься близько 400 частинок діаметром 20 нм – рибосом, що є центрами синтезу білків.



1 – слизова капсула; 2 – клітинна захисна стінка; 3 – мезосоми (внутрішні мембрани); 4 – клітина (зовнішня мембрана); 5 – цитоплазма; 6 – нуклеоїд; 7 – рибосома; 8 – джгутик.

Рисунок 11.2 – Будова клітки *T. ferrooxidans*:

Найважливішим органом клітки є нуклеоїд, що містить волокнину, яка складається з ниток двохціпкової ДНК. Нуклеоїд, що відокремлено від цитоплазми, не має мембрани і є носієм генетичної інформації бактерії. Цитоплазма клітки оточена клітинною або плазматичною мембраною, що виконує двояку роль в житті клітки. По-

перше, вона регулює проникність клітки, а по-друге, бере безпосередню участь в енергетичному обміні. Мезосоми – унутрицитоплазматичні мембранні утворення, що беруть участь в процесах клітинного метаболізму. Мікроорганізми складаються з 75...85 % води. Сухі речовини клітки представлені в основному вуглецем, азотом, воднем і киснем.

Найбільш легко використовуваним джерелом енергії для залізоокислюючих бактерій є залізо (II), яке в кислому середовищі окислюється



Бактерії *T. ferrooxidans* здатні також бути використані як енергетичний постачальник з'єднань сірки, що відновлюються у тритіонати $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$, тетратіонати $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, тіосульфати $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ і елементарну сірку. Кінцевим продуктом окислення цих з'єднань є сірчана кислота. Загальним джерелом енергії для синтезу є сульфідні мінерали. Встановлено, що *T. ferrooxidans* здатні брати участь в окисленні практично всіх сульфідних мінералів, які містять або не містять залізо.

Окрім джерел енергії, бактеріям для розвитку необхідно азот і фосфор, які вони отримують з живлячого середовища і від яких залежать їх активність і швидкість окислення заліза. Оптимальним рН для розвитку бактерій вважається 1,7...2,4, проте в природних копальневих водах ці мікроорганізми виявляються навіть при рН 7...7,6, але в цих умовах вони неактивні. Середовище з рН 9 є загрозливим для *T. ferrooxidans*, в середовищі з низьким значенням рН ці бактерії дуже стійкі. Наприклад, вони витримують концентрацію сірчаної кислоти в розчині 18 г/дм³ і гинуть лише при концентрації її 22 г/дм³, тобто при рН 0,3; рН усередині самих кліток складає 4,8...5. На розвиток бактерій істотно впливає температура місця їх існування. Вони мають максимальну швидкість росту при температурі 35 °С. Оптимальною температурою для розвитку і життєдіяльності мікроорганізмів вважається 28...30 °С. При 40 °С припиняється розмноження бактерій, а при 50°С вони гинуть. Зниження температури розчину веде до зменшення активності бактерій, хоча вони існують в копальневих водах навіть при температурі 2...4 °С.

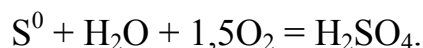
Навіть при витримці при температурі $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом доби бактерії не гинули і не втрачали активність при пересіванні їх в середу з температурою $+28\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Кількість бактерій в родовищах сульфідних руд визначається не тільки температурою середовища, в якому вони знаходяться, але і мінеральним складом руди, наявністю води і кисню. При бактеріальному окисленні і вилуговуванні за участю *T. ferrooxidans* газовий склад середовища, тобто вміст тих, що знаходяться в ній кисню і вуглекислого газу, є одним з основних чинників, що визначають зростання, активність бактерій і швидкість біологічного окислення. Кисень для тіонових мікроорганізмів - аеробів виконує роль акцептора електронів при участі в процесі ферментів. Вуглекислий газ, який вони споживають з навколишнього середовища, використовується для асиміляції вуглецю, що йде на побудову самої клітки. Кількості кисню у воді, яке складає $8,1\text{ мг/дм}^3$ при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, недостатньо для забезпечення активної життєдіяльності бактерій. Тільки при окисленні заліза вони споживають в 180 разів більше кисню, чим його міститься у воді. Тому в процесі бактерійного вилуговування необхідна додаткова подача повітря. Значно інтенсифікується процес вилуговування при додатковій подачі вуглекислого газу в повітря, що подається для аерації. Більш ніж на 30 % зростає активність мікроорганізмів при вмісті вуглекислого газу в повітряній суміші до 0,1...0,2 %.

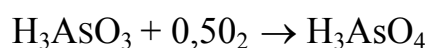
На території Росії такі бактерії присутні, наприклад, в кислих копальневих водах сульфідних родовищ Середнього Уралу, Алтаю і Кольського півострова. При переробці золото-миш'якових руд, що містять золото у вигляді зверхтонкої (до емульсивної) вкрапленості в арсенопіриті (і частково в піриті), тіонові бактерії, окисляючи, руйнують кристалічну решітку цих сульфідів і розкривають золото, забезпечуючи доступ до нього розчинника - ціаніду і високе витягування золота (біля 90 %), тоді як без бактерійної обробки витягування його з деяких руд не перевищує 30...50 %.

При бактерійному окисленні сульфідних мінералів мікроорганізми є переносниками електронів від донора - сульфіда до акцептора - кисню. Механізм бактерійного вилуговування арсенопіриту показано на рис. 11.3, звідки видно, що розчинення мінералу бактері-

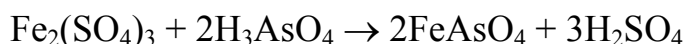
ями супроводжується і чисто хімічною взаємодією арсенопіриту з сульфатом заліза. Іон двовалентного заліза, переходячи в розчин з мінералу, залишається в дифузійному шарі, де окислюється мікроорганізмами до тривалентного стану. Перенесення електрону при окисленні Fe^{2+} до Fe^{3+} на зовнішній акцептор (кисень) включає стадії за участю цитохромних систем. Біокаталізаторами реакцій окислення Fe^{2+} є ферменти, які можуть бути також каталізаторами реакції окислення сульфідних мінералів. Окислення іону Fe^{2+} в дифузійному шарі і наявність таким чином сильного окислювача сульфідів безпосередньо в прикордонному шарі забезпечує швидку взаємодію $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ з мінералом. Елементарна сірка, що є продуктом електрохімічної реакції окислення арсенопіриту, окислюється мікроорганізмами до з'єднань вищої валентності:



Акцептором електронів при окисленні сірки є також кисень, який в кислому середовищі відновлюється з утворенням води. Утворювана при окисленні арсенопіриту миш'яковиста кислота окислюється киснем до миш'якової:



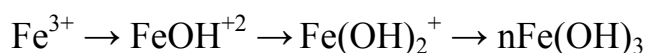
і далі миш'як переходить у форму нерозчинного арсенату заліза:



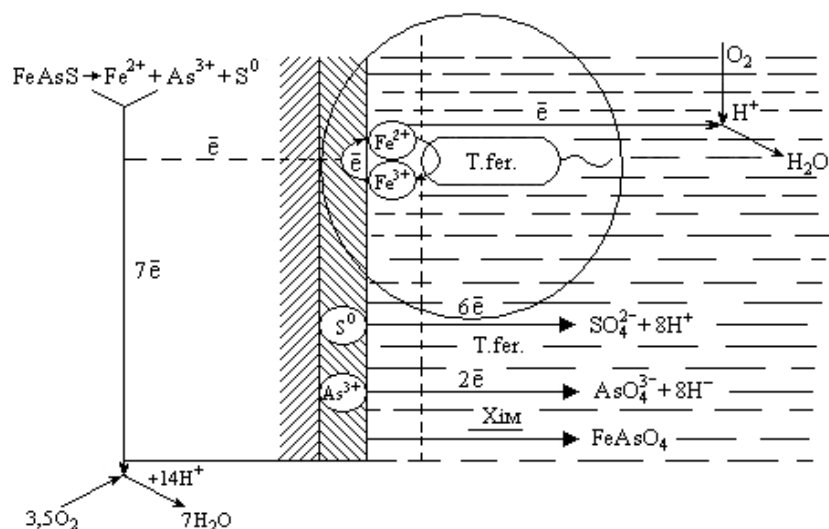
Утворення арсенату заліза можливе і прямим шляхом:



Відмічено, що в процесі бактерійного окислення іон тривалентного заліза утворює різні гідроксо- і сульфатоконплекси (моно- і поліядерні):



Деякі з цих комплексних з'єднань є нерозчинними, що приводить до випадання кристалічних або аморфних осадів. Останні утворюють на поверхні мінералів плівки, через які погано проходять розчини, що ослабляє активність бактерій.



T. fer. – *Thiobacillus ferrooxidans*¹; хім. – хімічна реакція

Рисунок 11.3 – Схема бактерійно-хімічного окислення арсенопіриту

Механізм окислення інших сульфідних мінералів є аналогічним розглянутому. Швидкість біологічного окислення залежить від типу сульфідних мінералів. Так, наприклад, арсенопірит окислюється бактеріями швидше, ніж пірит, а пірит, у свою чергу, швидше, ніж марказит. Значення має і кристалографія мінералів - відмічено, що пірит в різних ізоморфних формах окислюється з різною швидкістю. З урахуванням цих обставин бактерійне окислення в чановому варіанті краще для обробки руд, в яких золото асоційоване з сульфідами, що швидше окислюються. Час обробки в цьому випадку складає 24...30 годин.

Іншим технологічним варіантом бактерійного окислення є купчасте вилуговування з використанням спеціальних майданчиків, на яких роздроблена руда піддається обробці протягом декількох місяців. Як приклад приведемо технологічні схеми переробки концентрату руди Нежданінського родовища (Росія). Срібловмісні руди цього типу характеризуються наявністю складного комплексу мінералів. Частково срібло сумісно із золотом асоційоване з піритом і арсенопіритом, але велика частина срібла міститься у власне сріблоносних мінералах: піраргіриті, миаргіриті, акантіті, блеклих рудах та ін.

¹ *Thiobacillus ferrooxidans*: **тіонові залізобактерії** – бактерії, здатні окислювати закисні з'єднання заліза в окисні і використовувати енергію, що звільняється при цьому, на засвоєння вуглецю з вуглекислого газу або карбонатів.

У табл. 11.4 приведено результати переробки концентрату флотації Нежданінського родовища по комбінованих схемах: окислювальний випал – ціанування недогарка; автоклавне окислення – сорбційне ціанування автоклавних залишків; бактерійне вилуговання – сорбційне ціанування бактерійних залишків. Параметри ціанування початкових концентратів і продуктів їх обробки: концентрація, % : NaCN – 0,1, CaO – 0,01...0,02; ж:т=3:1, завантаження смоли АМ-2Б в CN – 10 % від маси навішування, тривалість 24 год. Ступінь подрібнення матеріалу 93...95 % –0,044 мм.

Високий вміст у флотоконцентраті вуглецевої речовини зумовив низьке витягування благородних металів при прямому ціануванні (Au – 12,9 %; Ag – 12,8 %).

Ціанування недогарків двохстадійного випалу концентрату забезпечує витягування золота з недогарків 79,1 % і срібла – 19...24 %. Це обумовлено утворенням в процесі випалу форм, що не ціануються, благородних металів - тонкого золота, що вкраплене в оксидах заліза і легкоплавкого розплаву сульфосолей срібла. Результати показують, що бактерійна технологія в порівнянні з обпалювальною і автоклавною менш чутлива до речового складу флотоконцентрату і дозволяє досягати високого витягування золота і срібла при сорбційному ціануванні бактерійних залишків. При цьому витягування благородних металів (золото 88,3 % і срібло 88,4 %) знаходиться на рівні переробки флотоконцентрату по схемі: автоклавне окислення - вапняна обробка - сорбційне ціанування залишків.

11.4 Електроокислювальна обробка

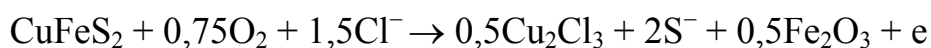
На золотоперероблюючому підприємстві Ротсей (США) фірма "Метану Мінерелс" використовує незвичайний метод - прямий електроліз пульпи на основі халькопіритового концентрату. Метод використовує електропровідність сульфідних мінералів. Його ціль – виведення з твердої фази міді, яка ускладнює подальше ціанування. Суть методу полягає в електрохімічному окисленні халькопіриту, що містить золото, в концентрованому розчині хлориду натрію.

Таблиця 11.4 Показники переробки золото-срібно-миш'якового концентрату флотації руди Нежданінського родовища

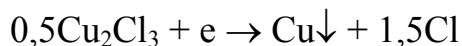
Схема переробки	Розтин золотовмісних сульфідів								Витягування, %	
	Температура, °С	Час обробки, год.	Продукт обробки	Вміст в продукті, %			Обробка продукту	Вихід продукту, % від концентрату		
				As _{заг}	S _{заг}	C _{орг}				
Окислювальний випал – ціанування недогарка	500...550	2	Недогарок	2,12	0,50	2,6	Без обробки	67,0	79,1	19,1
							Солянокисла обробка	41,3	81,3	85,0
	1 стадія 500...550	2	Недогарок	0,52	0,76	–	Без обробки	67,0	79,1	24,0
	2 стадія 600...650	2					Солянокисла обробка	42,6	98,2	78,7
Автоклавне окислення – сорбційне ціанування залишків	180	1,5	Нерозчинний залишок	8,4	2,38	13,56	Без обробки	76,7	89,3	0
							Вапняна	–	90,0	88,0
	160	3	–	8,6	2,53	11,86	Без обробки	81,2	82,8	0
							Вапняна	–	83,4	86,0
Бактерійне вилуговування – сорбційне ціанування залишків	30...33	100	–	5,67	Не опр..	13,98	Без обробки	82,3	88,3	88,44

Примітка. Початковий вміст в концентраті, % : As_{заг} – 7,5; S_{заг} – 8,8; C_{орг} – 11,5.

На аноді окислюється халькопірит:



На катоді відбувається відновлення хлориду міді:



Електроокислення (Інтек - процес) ведуть при 85 °С у присутності повітря при рН = 2 і перемішуванні. Розчин, що містить хлоридні комплексні аніони міді, направляють в електролітичну комірку з перемішуванням, де відбувається анодна реакція:



Катодна реакція аналогічна приведеній вище. Аноліт і католіт з електролітичної комірки потім змішують і направляють в реактор для електроокислення нових порцій халькопіриту. Твердий залишок електровилуговування відправляють в цикл вугільної сорбції золота у безфільтраційному варіанті. Відмічена принципова застосовність цього методу для кондиціонування таких упорних концентратів, як миш'яковисті і марганцевисті.

Контрольні питання до Розділу 11

1. Назвіть найбільш поширені методи кондиціонування упорних руд?
2. Які хімічні реакції йдуть при автоклавному вилуговуванні сульфідної сировини?
3. В чому суть бактеріального окислення сульфідних мінералів?
4. Як ведеться електроокислювальна обробка сульфідної пульпи?

12 АФІНАЖ ЗОЛОТА І СРІБЛА

12.1 Загальні положення

Мета афінажу – розділити благородні метали і отримати їх в чистому вигляді. Найбільш стародавніми з методів афінажу є піро-металургійні, які еволюціонували від простого розплавлення руди на вогнищах до індукційної і плазмової плавки. Можливо, що купелювання, яке використалося на зорі металургії благородних металів для розділення срібла і свинцю, є прабатьком всіх окислювальних процесів рафінування. Історія виникнення основних методів афінажу золота і срібла в стислому вигляді представлена в табл. 12.1.

Таблиця 12.1 – Виникнення методів афінажу золота

Метод	Початок використання
Розділення Au і Ag при випалі	
– з сіллю NaCl	100 р. до н.е.
– з сіркою, сульфідом миш'яку	1150-1200 рр.
– з сіркою і залізом Купелювання	1738 р.
Кислотний афінаж	1400 р. до н.е.
Високотемпературний	1400-1600 рр.
Процес Міллера	1867 р.
Афінаж електролізом	
– Мебіус – процес	1884 р.
– Вольвілль – процес	1898 р.
Водна хлоринація	1833 р.
Плавка	
– просте розплавлення	3500-2000 р. до н.е.
– у домнах	19 вік
– у електропечах	1930-1940 рр.
Рідинна екстракція	1970 р

В даний час в світі офіційно акредитовано близько п'ятидесяти афінажних заводів, найважливіші з них приведені в табл. 12.2. Сучасне афінажне виробництво золота характеризується високим рівнем застосування електролізу (88 % заводів) і впровадженням рідинної екстракції (12 %). Як стандартні операції в технології афінажу використовують процес Міллера (40 %), гідрохлорування (54 %), кислотний афінаж (46 %) і купелювання (22 %).

Таблиця 12.2 – Найважливіші закордонні афінажні заводи і технології

Країна	Компанія	Розташування заводу	Процес Міллера	Водна хлорація	Кислотний афінаж	Електроліз	Рідинна екстракція	Купелювання	Продуктивність, т/год.
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Бельгія	Юніон Міньер, Хобокен	Хобокен	+	–	+	+	–	–	50
Франція	Енгельхард Ба.Паріж	Париж	–	+	+	–	–	–	75
Німеччина	Дегусса AG, Франкфурт	Ханау	+	+	+	+	+	+	–
	Хереус GMBH, Ханау	Ханау	+	+	+	+	+	+	–
Італія	Металлі Прециоси SPA	Падерно Дугнано	–	+	–	+	–	+	–
Швеція	Боліден Мінерал AB	Ськеллефтехамн	–	+	–	–	–	–	20
Швеція	Волкембі SA, Балерна	Балерна	–	+	–	+	–	–	–
	Памп SA, Кастел Сан Петро	Кастел Сан Пьетро	–	+	+	+	–	–	180
Вел. Британія	Енгельхард, Саттон	Чессингтон	+	–	–	+	–	–	100
	Джонсон Меттью, Лондон	Ройстон	+	+	+	–	–	+	–
Канада	Джонсон Меттью, Торонто	Бремpton	+	+	–	–	–	–	60
	Норанда, Торонто	Монреаль	–	–	+	–	–	–	65
США	Джонсон Меттью, Уейн	Солт Лейк Сіті	+	–	–	+	–	–	200
	Металор, Етлборо	Етлборо	+	–	–	+	–	–	150
	Енгельхард, Айселін	Анахайм		+	–	+	–	–	–
	Хендіенд Харман, Нью-Йорк	Етлборо	+	+	–	+	–	–	–
	Хоумстейк, Сан Франциско	Лід	+	–	–	+	–	–	22
	Себін Метав, Нью-Йорк	Ськоттсвілл	–	+	+	+	–	–	–

Продовження табл. 12.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
США	Хереус, Філадельфія	Ньюарк	–	–	–	+	–	–	–
	Есарко, Нью-Йорк	Амарілло	–	–	–	+	–	+	24
Бразилія	Касо та Моеда, Санта Круз	Санта Круз		+	+	+	–	–	24
	Мінеракао Мокро Вельо SA	Нова Ліма	+	–	–	+	–	–	15
Японія	Чугаї Майнінг, Токіо	Мочикоши	–	–	+	+	+	+	1
	Дова Майнінг, Токіо	Косака	–	–	–	+	+	–	10
	Ішитуку, Токіо	Соку Ситі		+	+	+	+	–	12
	Мітсубіши, Токіо	Наошима	–	–	–	+	+	–	60
	Мітсуї Майнінг, Токіо	Такехара	–	–	–	+	+	–	15
	Ніппон Майнінг, Токіо	Хитаچی Ситі	–	–	–	+	+	–	30
	Сумітомо, Токіо	Ніїхама	–	–	–	+	+	+	24
	Танака Кикинзоку, Токіо	Хиратсука	+	+	+	–	–	–	1535
	Токуріки Хонтен, Токіо	Токіо	+	+	+	+	+	+	120
ПАР	Ренд Ріфайнері, Гермістон	Гермістон	+	–	–	+	+	–	1200
Австралія	Острелісн Гоулд, Перт	Перт	+	–	–	+	+	–	225
	Джонсон Меттью, Мельбурн	Мельбурн	–	+	+	+	+	–	120

Сировиною афінажних заводів є золотосрібні сплави(сплави Доре), шлами і осади, насичене активне вугілля, побутовий і промисловий лом, монети, відходи стоматології, електронний скрап та ін. Таким чином, можна ще раз підкреслити, що в даний час стирається межа між підприємствами вторинної металургії і афінажними заводами, — це багато в чому визначається боротьбою за джерела сировини. Сучасні афінажні виробництва є по суті комбінатами, що переробляють численні види сировини і що випускають, крім злитків, заготовки і готові вироби для ювелірної і стоматологічної промисловості, електроніки і електротехніки; ряд заводів спеціалізується на виготовленні декоративних виробів, монет, пам'ятних медалей та ін. На рис. 12.1-12.4 приведені блок-схеми, що характеризують різні способи афінажного виробництва золота.

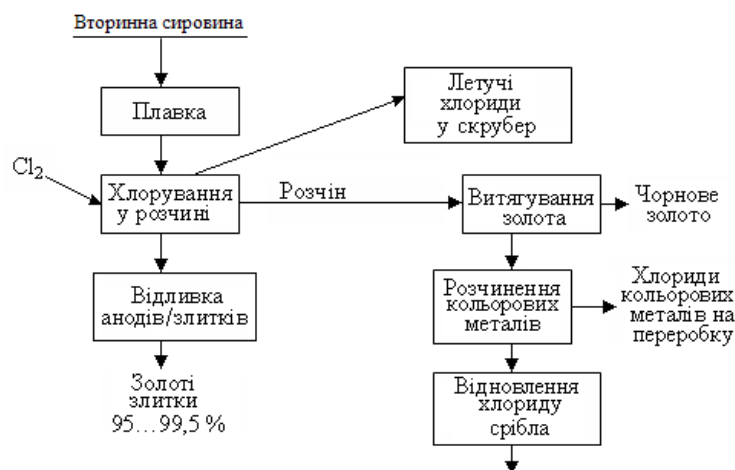


Рисунок 12.1 – Принципова схема процесу Міллера

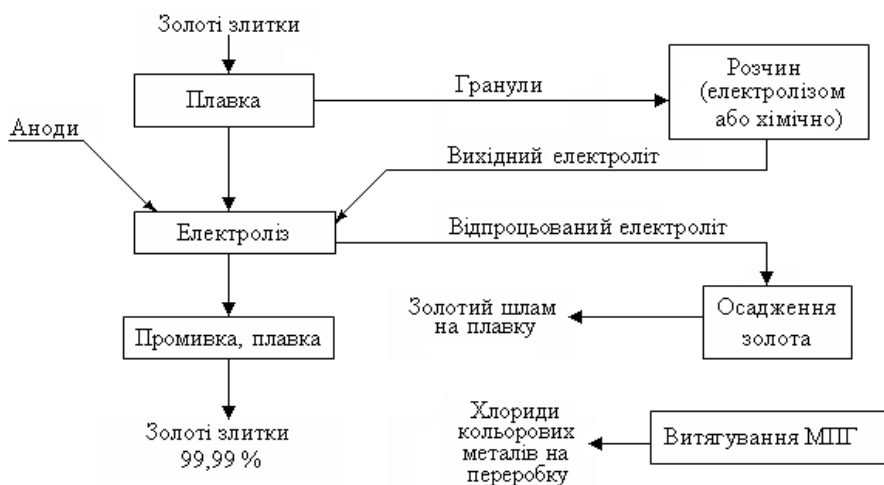


Рисунок 12.2 – Принципова схема афінажу золота електролізом.

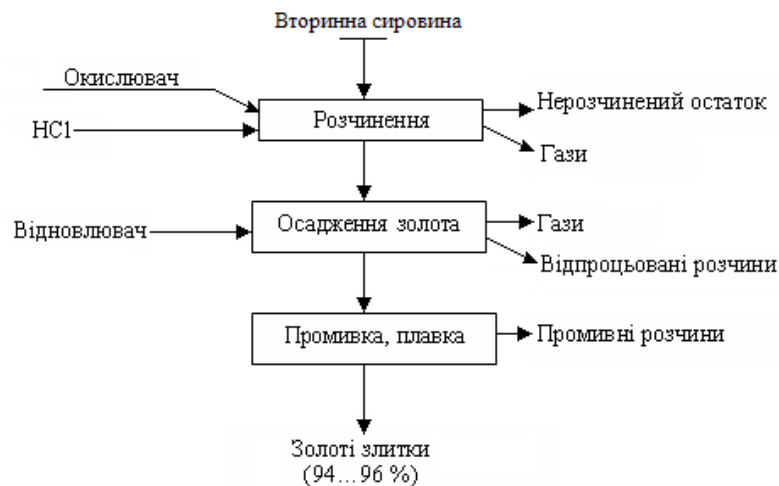


Рисунок 12.3 – Принципова схема афінажу золота способом розчинення-осадження.

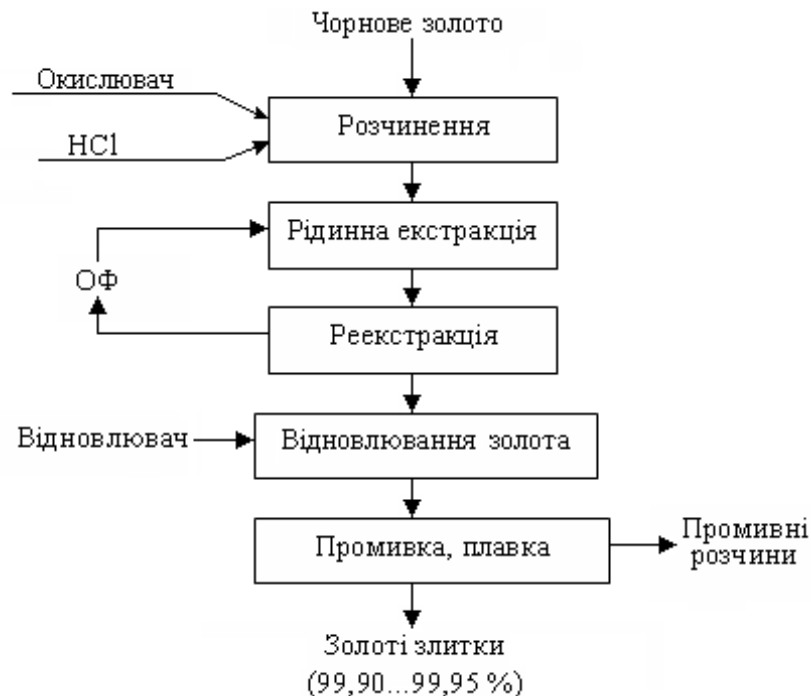


Рисунок 12.4 – Принципова схема афінажу золота способом розчинення-рідинна екстракція.

Вибір конкретного типу залежить від багатьох чинників: складу і якості початкової сировини, виду домішок, існуючої інфраструктури, екологічних і фінансових міркувань. Часто істотний внесок до собівартості золота вносять допоміжні операції, що прямо не беруть участь в технології афінажу.

У табл. 12.3 приведені показники, характеризуючі афінажні процеси, звідки видно важливість характеристик початкового матеріалу.

Таблиця 12.3 Порівняльні характеристики афінажних процесів

Процес	Обмеження по складу сировини	Фізична форма сировини	Час, доб.	Періодичність процесу	Вплив на навколишнє середовище
Хлоринація	20 % золота. Обмежень на вміст срібла немає	Без обмежень	1...2	Немає	Потрібні газові поглиначі
Електроліз	> 85 % золота	Аноди, або гранули	3...4	Немає	Використовується мінімум розчинів
Розчинення – осадження	< 15 % срібла	Дискретні частинки	2...3	Так	Потрібні газові поглиначі; розчин використовується один раз
Розчинення – рідинна екстракція	< 15 % срібла	Дискретні частинки	2...4	Можливо	Потрібне очищення газів; розчин використовується один раз; потрібне очищення від органічних сполук

Хлоринація в її двох видах не лімітується вмістом срібла або формою, в якій знаходиться початковий матеріал, тоді як вміст золота в анодах при електролізі повинен бути достатньо високим. Крім того, при афінажі електролізом початковий матеріал відливають у вигляді анодів або гранул (для отримання електроліту). Процес розчинення лімітується вмістом срібла і достатньо розвиненою поверхнею частинок для збільшення швидкості розчинення. При хлоринації переклад золота у водну, хлоридну або газову фази закінчується в лічені години, проте переробка різних напівпродуктів розтягує загальний час процесу до 1...2 діб. Електрорафінування вимагає певної кількості часу для виготовлення анодів і отримання електроліту. Коли цей час складається з часом, необхідним для заміни анодів, переробки їх залишків і відпрацьованого електроліту, загальний підсумок укладається в троє - четверо діб.

У разі використання рідинної екстракції істотний вплив робить час знаходження золота у складі органічної фази. Практика виробництв, що діють, указує на те, що в загальний час процесу

свій внесок можуть внести причини чисто організаційного характеру. З погляду випуску готової продукції всі афінажні процеси є періодичними. Піч в процесі Міллера зупиняють для розливу, коли необхідний ступінь чистоти золота досягнуто, в процесі Вольвілля катоди витягують раз на добу, а розчинення золота проводять в одному реакторі, тоді як в іншому його осаджують. Проте, в процесі Міллера зазвичай не переробляють хлориди (ті, що утворюються, безперервно знімають), а також гази, що виділяються, поступають в скруббер; при електролізі електроліт використовується багато разів, аноди також замінюють у міру їх розчинення. З цієї точки зору дані процеси не є періодичними, що створює передумови для їх автоматизації.

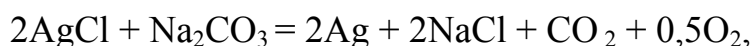
12.2 Хлорний процес

Суть цього методу полягає в продуванні хлор-газу через розплавлений метал, що рафінується. Хлор в першу чергу взаємодіє з неблагородними металами і сріблом; золото і метали платинової групи реагують в останню чергу. Розплавлені хлориди неблагородних металів і срібла, що утворюються, не розчиняються в металевому золоті і, маючи меншу щільність, спливають на поверхню. Відділення хлоридів від золота не представляє труднощів. Частина хлоридів неблагородних металів переходить в газову фазу. Зразкове уявлення про порядок утворення хлоридів можна скласти на основі величин зміни потенціалу Гіббса реакцій утворення хлоридів, приведених нижче

Реакція	Потенціал Гіббса, ΔG , кДж/моль
$\text{Zn} + \text{Cl}_2 = \text{ZnCl}_2$	-3700
$2\text{Hf} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{HfCl}_3$	-224,6
$\text{Pb} + \text{Cl}_2 = \text{PbCl}_2$	-314,0
$2\text{Ag} + \text{Cl}_2 = 2\text{AgCl}$	-219,5
$\text{Fe} + \text{Cl}_2 = \text{FeCl}_2$	-302,5
$2\text{Au} + \text{Cl}_2 = 2\text{AuCl}$	-35,2
$2\text{Cu} + \text{Cl}_2 = 2\text{CuCl}$	-236,3
$2\text{Au} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{AuCl}_3$	-32,3

Як видно з цих даних, в першу чергу слід чекати утворення хлоридів неблагородних металів, потім - срібла і в останню чергу - золота. Хлорний процес ведуть в графітових тиглях з корундовою футеровкою в індукційній електричній печі. Ємність тигля залежить від масштабу виробництва і може досягати 470 кг (по золоту). Для утворення тонкого шару шлаку в тигель завантажують суміш бури і кварцу. Через кришку тиглю в розплав вводять трубку з вогнетривкого матеріалу (кварцу, фарфору, шамоту), по якій подають хлор - газ. Процес ведуть при температурі 1150 °С. Подачу газу регулюють так, щоб розплав не бурлив. Шлак періодично видаляють і замінюють введенням свіжої порції бури і кварцу. До кінця процесу абсорбція хлору розплавом сповільнюється, тому швидкість подачі хлору зменшують. Кінець процесу визначають по жовтому нальоту золота на трубці, що підводить хлор, в кришці тиглю. Після закінчення хлорування шлак знімають, і очищене золото переводять в міксер для розливання в злитки. Тривалість процесу коливається від 1 до 3 год. Отримане золото має зазвичай 994...996 проби.

Зняті хлориди містять досить значну кількість корольків золота, що заплуталися в них. Для витягування золота хлориди переплавляють в тиглях з добавкою 7 % соди. При цьому частина срібла відновлюється



і, опускаючись на дно, захоплює велику частину золота, що знаходиться у хлоридах. При необхідності операцію повторюють кілька разів. Отриманий срібно-золотий сплав знову поступає на хлорування разом з новою партією золота. Хлориди служать сировиною для отримання срібла. По одному з варіантів подрібнені хлориди в мішках з фільтрувальної тканини завантажують у ванну, в якій знаходяться шматки листового заліза. Ванну заповнюють слабким розчином сірчаної кислоти і нагрівають паром до 90...100 °С. Мідь при цьому цементується на залізі і обсипається на дно ванни. Срібло відновлюється безпосередньо в мішках. Тривалість процесу складає 1...2 діб. Відновлене срібло промивають і плавлять в злитки 994...996 проб. Можливі і інші методи переробки хлоридів, зок-

рема переплавлення їх з содою з отриманням металевого срібла. Афінаж хлоруванням дешевше електролітичного процесу і придатний для рафінування золота будь-якої чистоти. Основний недолік його - отримання недостатньо чистого золота, зазвичай 994...996 проб. До недоліків цього способу також слід віднести істотні втрати срібла і платинових металів (якщо вони присутні у вихідному металі), які залишаються в очищеному золоті. В даний час хлорний процес широко застосовується в ПАР. Метал, що поступає на афінаж, містить 88 % золота, 9 % срібла, невелику кількість цинку, міді, заліза і інших домішок. Очищене золото (чистотою 995...996) використовується як валютний метал. Основна домішка в ньому - срібло.

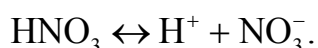
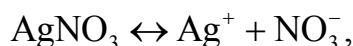
12.3 Афінаж електролізом

12.3.1 Електроліз срібла

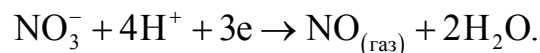
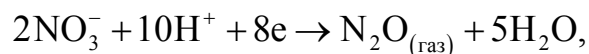
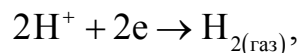
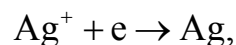
Електричні методи афінажу найбільш досконалі і дозволяють отримувати метали високої чистоти. При електролізі срібла як розчинний анод використовують срібний сплав, що рафінується. Електролітом служить водний розчин азотнокислого срібла з добавкою невеликої кількості азотної кислоти. Схематично процес електролітичного рафінування срібла можна надати таким чином:

Ag (катод) – AgNO₃, H NO₃, H₂O, Ag з домішками (анод).

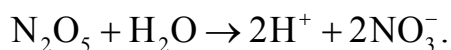
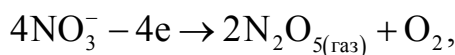
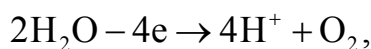
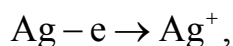
Іонний склад електроліту обумовлено процесами електролітичної дисоціації:



В процесі електролізу на катоді можуть протікати наступні процеси відновлення:



На аноді можливе протікання наступних окислювальних процесів:



Срібло є одним з найбільш електропозитивних металів, його стандартний електродний потенціал рівний +0,799 В. Швидкість розряду іонів срібла вельми велика. Тому навіть при високій щільності струму розряд переважної більшості домішок на катоді практично виключено. Так, виділення водню на катоді теоретично можливо тільки в щільно розбавлених електролітах, які практично не застосовуються. Одне з не багатьох виключень складають аніони NO_3^- . Потенціали відновлення аніонів позитивні і зростають з підвищенням концентрації іонів водню. Проте при нормальному веденні процесу електролізу швидкість розряду аніонів невелика, і втрати струму на його відновлення незначні. Таким чином, основним катодним процесом є розряд катіонів срібла.

На аноді розчиняється срібло, а також ті домішки, потенціал яких більш електронегативний, ніж потенціал срібла. Домішки з більше електропозитивним потенціалом випадають в шлам. Виділення кисню на аноді практично неможливе, оскільки стандартний потенціал кисню (+1,23В) значно вищий за стандартний потенціал срібла. З цієї ж причини на аноді не окислюються аніони NO_3^- . Докладніше поведінку домішок в катодному і анодному процесах розглянуто нижче. До складу електроліту, що використовується при

електролітичному рафінуванні срібла, завжди входить вільна азотна кислота. Присутність азотної кислоти збільшує електропровідність електроліту і відповідно зменшує витрати електроенергії. Разом з тим надмірно висока концентрація азотної кислоти небажана, оскільки в цьому випадку:

1) прискорюється процес хімічного розчинення відкладеного на катоді срібла, що зменшує катодний вихід по струму, підвищує витрату азотної кислоти і забруднює атмосферу цеху оксидами азоту, що виділяються;

2) отримують істотний розвиток процеси катодного відновлення аніонів, що також знижує катодний вихід по струму, збільшує витрату кислоти і погіршує умови праці;

3) значно підвищується перехід в розчин паладію і платини і їх осадження на катоді спільно з сріблом. Тому концентрацію азотної кислоти в електроліті підтримують на оптимальному рівні (0,5...1,0 % HNO_3 за об'ємом).

У анодах, крім срібла, як домішки завжди міститься золото, метали платинової групи і неблагородні метали - мідь, свинець, вісмут, цинк, залізо і так далі. В срібло-золотих сплавах, що отримуються при переробці мідьелектролітних шламів, завжди присутні селен і телур. Вміст цих домішок і їх поведінка при електролізі в значній мірі визначають умови електролітичного рафінування срібла. Вміст в анодному металі до 20 % золота не порушує хід електролізу. Маючи стандартний потенціал, що більше позитивний в порівнянні з сріблом, золото не розчиняється на аноді і переходить в шлам. При вмісті золота понад 20 % воно утворює щільну кірку на аноді, пасивуючи його і викликаючи побічні реакції на електродах. Стандартний потенціал паладію (+0,987 В) дуже близький до потенціалу срібла. Тому паладій анодного розчиняється, і при підвищенні його концентрації в електроліті спільно осаджується на катоді разом з сріблом. Щоб уникнути цього, у разі присутності в анодному металі паладію, електроліз ведуть при мінімальній кислотності електроліту і зниженій щільності струму (300...400 A/m^2) і ретельно контролюють склад електроліту, не допускаючи вмісту паладію в нім понад 0,1...0,2 г/л.

Платина може переходити в електроліт; оскільки її потенціал більше позитивний (+1,2 В) ніж у срібла, то вона виділятиметься на катоді в першу чергу. Тому при вмісті в анодах платини, так само як і у разі паладію, ведуть контроль за складом електроліту.

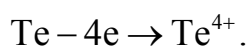
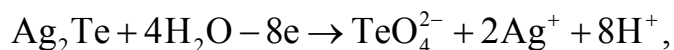
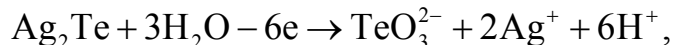
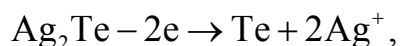
Межовий вміст в ній платини 0,025 г/л. Зі всіх неблагородних металів в анодному металі зазвичай переважає мідь. Вона має стандартний потенціал +0,337 В і тому легко розчиняється на аноді і при невеликих концентраціях не осідає на катоді. Проте присутність значної кількості міді в електроліті може привести до ряду небажаних явищ. При проходженні струму через електроліт перенесення зарядів здійснюється як іонами міді, так і іонами срібла. Але оскільки іони срібла беруть участь в катодному процесі, а іони міді не розряджаються на катоді і накопичуються в прикатодній просторі, то концентрація іонів срібла біля катода може стати значно нижче, а концентрація іонів міді багато вище, ніж в об'ємі електроліту. Унаслідок відповідного пониження потенціалу розряду іонів срібла і підвищення потенціалу розряду іонів міді в прикатодній шарі електроліту можуть виникнути такі умови, при яких почнеться сумісне осадження цих металів на катоді. Вірогідність сумісного осадження срібла і міді зростає при підвищенні щільності струму і недостатньо інтенсивному перемішуванні електроліту.

Присутність в електроліті іонів міді може привести і до інших ускладнень процесу електролізу. На катоді, окрім осадження металевий міді, можливим також є процес відновлення двовалентних іонів міді до одновалентних: $\text{Cu}^{2+} + e \rightarrow \text{Cu}^+$, що є причиною даремної витрати електроенергії. На аноді можливе утворення надлишку іонів одновалентної міді, диспропорціонування яких викликає поява порошкової міді, що забруднює анодний шлам: $2\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}$. По цих причинах вміст міді в електроліті ретельно контролюють. Межовою концентрацією міді вважається 100 г/л, при цьому концентрація срібла не повинна бути нижче за 110...120 г/л. Середній вміст міді в робочому електроліті складає 30...60 г/л. Електролітичне рафінування сплавів срібла, що містять більше 7,5 % міді, економічно не вигідно, оскільки доводиться дуже часто міняти електроліт унаслідок швидкого накопичення в ній міді вище за допустимий вміст.

Присутні в анодному металі свинець і вісмут переходять в електроліт, але потім унаслідок гідролізу частково випадають в шлам (вісмут у вигляді гідроксиду, а свинець у вигляді пероксиду).

Вісмут і свинець, що потрапили в катодний осадок, легко відділяються при промивці кристалів срібла слабкою азотною кислотою і тому при невеликому вмісті в аноді не викликають утруднень. Присутні в анодах в невеликих кількостях залізо і цинк унаслідок своїх електронегативних потенціалів ($-0,44$ В у заліза і $-0,76$ В у цинку) переходять в розчин і відділяються при зміні і регенерації електроліту. Присутній в анодах селен, розчиняючись на аноді, надалі майже повністю випадає з розчину в шлам у вигляді Ag_2SeO_4 і на процес електролізу істотно не впливає. При плавлі катодного осаду селен, що потрапив в нього, при невеликому абсолютному вмісті повністю вигоряє.

Шкідливою домішкою при електролізі срібла є телур. При вмісті в анодному металі телуру понад $0,2$ % процес електролітичного рафінування срібла гальмується. При розчиненні аноду, що містить телур у формі телуриду срібла Ag_2Te , можливі наступні процеси:



У кислому електроліті телур утворює з сріблом важкорозчинні з'єднання (наприклад, AgHTeO_3 , Ag_2TeO_3 та ін.), що випадають в шлам. Частина телуру знаходиться в шлам в елементарному стані. В катодний осад телур може потрапити або в результаті катодного відновлення, або механічно - при захопленні кристалами срібла малорозчинних з'єднань телуру. При вмісті телуру в анодному металі понад $0,2$ % процес електролізу йде з виділенням оксидів азоту і утворенням сірих губчастих осадів. Останні утворюються вже при вмісті в електроліті $16 \dots 30$ мг/л телуру. Тому телур слідє можливо повніше видаляти в попередніх операціях.

Таким чином, для отримання катодного срібла високої якості і нормального ходу процесу електролізу кількість домішок в анодному металі не повинна перевищувати певних значень. Практикою

роботи афінажних заводів встановлено, що вміст срібла в анодах повинен бути не менше 750 проби, золото не понад 200 проби і лігатури – не більше 75 проби. Вміст телуру не повинен перевищувати двох проб.

Електроліз срібла зазвичай ведуть в прямокутних ваннах системи Мебіуса, які виготовлені з вініпласту. Вініпласт достатньо просто готується, витримує температуру до 70 °С, легко піддається зварці, не вбирає благородні метали. Ванни ємністю до 600 л поміщені в дерев'яні або залізні каркаси. На анодній штанзі закріплено від одного до трьох анодів, які розташовані в ряд. Катод зазвичай роблять один на всю ширину ванни. Аноди поміщають в чохли з хлорвінілової тканини або іншого матеріалу. При розчиненні анода шлам збирається на дні чохла, завдяки чому виключається забруднення катодного металу. При електролізі з вертикальним розташуванням електродів силові лінії розподіляються нерівномірно, концентруючись в нижній частині електродів. Внаслідок цього нижня частина анодів розчиняється швидше верхньої. Щоб уникнути цього аноди відливають потовщеними донизу. Для кращого контакту з струмопідводними шинами і зниження виходу анодних залишків зручно користуватися суцільними анодами, відлитими разом з вушками для підвішування у ванну. Аноди масою до 10 кг і більш і за товшки 5...15 мм розраховані на розчинення протягом 2...3 діб.

При виборі щільності струму виходять з умови отримання чистих катодних осадів. При високій щільності струму утворення іонів срібла і їх дифузія до катоду не встигає за розрядом катіонів срібла. Через це в прикатоднім шарі іонів срібла стає менше, ніж в об'ємі електроліту, і створюється небезпека розряду інших іонів – платини, паладію, міді, телуру. Ця небезпека зменшується при інтенсивному перемішуванні електроліту і відносно невеликому вмісті в нім домішок. Проте існує певна межа щільності струму, що забезпечує чистоту катодних осадів. Такою межею слід вважати 400...600 А/м². Температура електроліту за рахунок тепла, що виділяється струмом, складає 30...50 °С. Оскільки на катоді осідає тільки срібло, а на аноді розчиняються срібло і домішки, електроліт протягом електролізу поступово обідняється сріблом і збагачується домішками. Відпрацьований електроліт виводять з ванн, замінюючи свіжим.

Процес електролізу ведуть цілодобово. Срібло осідає на катоді у вигляді великокристалічного осаду, що нещільно пристає до катоду. Кристали срібла ростуть у напрямі до аноду, прагнучи замкнути електроди. Тому їх періодично зчищають уручну лопатками або безперервно механічними шкрябалками. Електроліт перемішують або за допомогою стислого повітря, що подається у ванну по вініпласовим або скляним трубам, або механічним шкрябанням (одночасно із зняттям катодного осаду). Кристали срібла, що впали на дно ванни, періодично витягують дірчастими алюмінієвими совками. Застосовують і інші методи розвантаження, зокрема, безперервне механічне розвантаження за допомогою транспортера із стрічкою з полотна. Вихід по струму при нормальному веденні процесу складає 94...96 %, напруга на ванні 0,7...2,50 В. Витрата електроенергії коливається від 0,3 до 0,6 кВт·ч на 1 кг афінованого срібла. Срібло, вивантажене з ванн, промивають послідовно розбавленою (2... 3%-ной) азотною кислотою і гарячою водою, пресують для видалення вологи і плавлять в злитки. Чистота катодного срібла після плавки висока і складає 999,7...999,9 проб.

Крім ванн з вертикальним розташуванням електродів, існують ванни з горизонтальним розташуванням електродів (система Тума - Бальбаха). Ванна з горизонтальним розташуванням електродів є плоским баком, що виготовлено з кислототривкої кераміки або пластмаси. Днище ванни скошене, починаючи з половини довжини в нього вмонтована плита з графіту. Упоперек ванни розташована балочка, на яку ставиться анодний ящик з пластмаси. Днище ящика складається з колосників, на які укладають фільтруючу матерію (капрон) і зверху - грати з пластмаси, а на них – в декілька шарів аноди. Відстань між анодом і катодом складає 10...12 см. Анодні контакти виготовлено із сплаву 50 % Ag + 50 % Au, а катодні – з срібла. Осадок срібла на графітовій плиті періодично вигрібають скребком на фільтр, який підвозять до ванни на візку. Ванни працюють з густиною струму 400...500 А/м² при напрузі 3,5...3,8 В (унаслідок великої міжелектродної відстані) і виході по струму 93 %. Переваги ванн з горизонтальним розташуванням електродів полягають в повноті спрацьовування анодів (до залишку 1...2 % від

маси початкових анодів), отриманні анодних шламів з меншим вмістом срібла, можливості вивантаження срібла без виключення ванни. До недоліків електролізерів цього типу слід віднести їх громіздкість, вищу витрату робочої сили і електроенергії. Ванни з горизонтальними електродами не отримали широкого застосування. Іноді їх використовують як допоміжні для переробки анодного скрапу ванн з вертикальними електродами.

Крім катодного срібла, продуктами електролізу є також анодний скрап, відпрацьований електроліт і анодний шлам. Анодний скрап, вихід якого складає приблизно 15 % від маси початкових анодів, ретельно очищають від шламу, що пристав до нього, і повертають в плавку на аноди. Відпрацьований електроліт поступає у ванни так званого попереднього електролізу. Анодами в цих ваннах служать низькопробні срібні сплави. В процесі попереднього електролізу відбувається подальше пониження концентрації срібла в електроліті і підвищення концентрації домішок. Вміст срібла при цьому можна знизити до 10 г/л. Срібло, що залишилося в розчині, осаджують куховарською сіллю. Хлористе срібло відновлюють до металу за допомогою цинкового пилю або залізного порошку. Зі збезсрібляного електроліту залізом цементують металеву мідь. Катодне срібло, що отримано в процесі попереднього електролізу, має недостатньо високу пробу і тому разом з цементним сріблом поступає в плавку на аноди для основного – першого (1) електролізу.

Свіжий електроліт готують розчиненням срібного сплаву (990 проба по сумі срібла і золота) в азотній кислоті щільністю 1,4, яка розбавлена 1:1. Склад анодних шламів, що отримано при електролізі срібла, залежить від вмісту золота в анодах і щільності струму. Чим вище вміст золота в анодах і щільність струму, тим багатше шлам по золоту. Зазвичай анодні шлами електролізу срібла містять 50...80 % золота. Основна домішка в шламі - срібло у менших кількостях присутні мідь, телур, селен, платинові метали і так далі.

Для відділення основної кількості домішок шлам обробляють азотною кислотою, а потім для повнішого виділення телуру і платинових металів – 10 %-вим розчином хлориду кальцію або гіпохлориту кальцію (з добавкою перманганату калію) і потім міцною соляною кислотою при нагріванні. В результаті такої обробки не-

благородні і платинові метали, а також невелику кількість золота переводять в розчин. Нерозчинний залишок, в якому вміст золота досягає 980 проби і більше, направляють в плавку на золоті аноди для електролітичного рафінування золота.

Азотнокислі розчини, що отримані при обробці шламу азотною кислотою, упарюють до вмісту срібла 800...1000 г/л і кристалізують. Маткові розчини знов направляють на упарювання, а кристали що випали, нагрівають до 300 °С. При цій температурі азотнокисле срібло плавиться (температура плавлення 208 °С) без розкладання, тоді як азотнокислі солі неблагородних металів розкладаються з утворенням нерозчинних у воді оксидів і основних солей. У нерозчинний стан переходять також платинові метали. Розплав виливають у воду для вибуговування азотнокислого срібла. Отриманий розчин використовують як електроліт. Нерозчинний залишок оксидів і основних солей служить матеріалом для витягування платинових металів. Розчин, що містить телур, платинові метали і частину золота, упарюють, а потім нейтралізують содою для осадження телуру. Золото осаджують хлористим залізом, а платиноїди цементують металевим залізом.

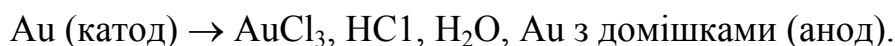
Останнім часом з боку промисловості росте попит на метали високої чистоти. Зокрема, для ряду галузей техніки потрібне срібло 999,99 навіть 999,999 проб. Срібло високої чистоти отримують електролізом в три цикли. Електроліт містить 120...150 г/л срібла і близько 1 % вільної азотної кислоти. Електроліз ведуть в невеликих ваннах з вініпласту. Щільність струму в першому циклі електролізу 400 А/м², в другому і третьому циклах 250...300 А/м². Електроліт для першого циклу готують розчиненням металу проби 999,9. Як аноди беруть тієї ж чистоти срібло, що афіноване. Катодне срібло першого циклу плавлять в спеціальній печі в тиглях з чистого графіту. Воно служить для приготування анодів і електроліту другого циклу. Електроліт для другого циклу готують розчиненням отриманого срібла в розбавленій 1:1 хімічно-чистій азотній кислоті. Отриманий розчин упарюють до вмісту срібла 1200...1300 г/л і охолоджують. Кристали, що випали, відокремлюють від маткового розчину, завантажують в срібну судину і прожарюють при температурі 300 °С. Розплав зливають у воду, перемішують і дають від-

стоятися. Розчин фільтрують і заливають в електролізні ванни. Як аноди другого циклу беруть срібло, яке отримано в першому циклі.

Аноди і розчин для третього циклу готують з срібла другого циклу. Катодний осад, що отримано в третьому циклі, переплавляють в тиглях з чистого графіту і аналізують спектральним методом. Срібло високої чистоти отримують в спеціальному приміщенні, що ретельно охороняється від попадання пилу і газів з інших цехів. Все устаткування виготовляють з вініпласту, фарфору, срібла. Як реактиви застосовують хімічно чисту азотну кислоту і двічі перегнану воду (бідистилят).

12.3.2 Електроліз золота

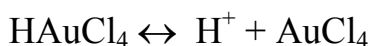
Афінаж золота електролізом дозволяє отримувати метал високої чистоти. Як аноди при електролізі золота використовують золотий сплав, що рафінується і містить як домішки срібло, платинові метали і деякі неблагородні метали. Електролітом служить водний розчин хлорного золота з добавкою соляної кислоти. Таким чином, при електролізі золота має місце наступна електрохімічна система:



У присутності соляної кислоти хлорне золото утворює золото-хлороводневу кислоту:



яка дисоціює з утворенням комплексного аніона золота:



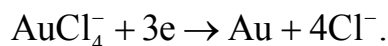
У свою чергу аніон AuCl_4^- частково дисоціює з утворенням катіонів Au^{3+} :



Константа дисоціації цього комплексу

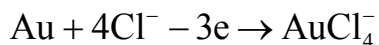
$$K_d = \frac{[\text{Au}^{3+}][\text{Cl}^-]^4}{[\text{AuCl}_4^-]} = 5 \cdot 10^{-22}$$

дуже мала, тому можна вважати, що практично все золото в електроді присутнє у вигляді аніона AuCl_4^- . Основний катодний процес, що протікає при електролізі золота, полягає у відновленні аніонів AuCl_4^- до металевого золота:

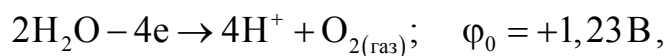
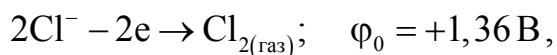


Стандартний потенціал цього процесу рівний +0,99В, процес відновлення водню, який конкурує з ним, практично виключено.

На аноді відбувається розчинення сплаву, що рафінується, з переходом золота в розчин:



Оскільки стандартні потенціали хлору і кисню значно електропозитивніші, чим потенціал золота:



то виділення їх на аноді в нормальних умовах електролізу неможливо. Проте характерна і вельми важлива особливість анодної поведінки золота - його схильність до пасивації. Під час переходу золота в пасивний стан розчинення анода припиняється, потенціал його зміщується в позитивну сторону і досягає такої величини, при якій стає можливим виділення хлор-газу.

Явище пасивації вкрай небажано, оскільки на аноді замість корисного процесу розчинення золота відбувається шкідливий процес – окислення хлору, що приводить до збіднення електроліту золотом і отруєння атмосфери цеху. Щоб уникнути пасивації анода і виділення на нім хлору необхідно мати достатньо високу кислотність і температуру електроліту. При цьому чим вище анодна щільність струму, тим більше повинно бути в електроліті соляної кислоти і тим вище повинна бути його температура. Підвищення концентрації соляної кислоти і температури, крім усунення пасивації золота, веде до збільшення електропровідності електроліту і,

отже, до зменшення витрати електроенергії.

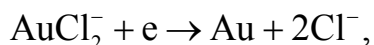
Іншою вельми істотною особливістю електролізу золота є те, що при розчиненні аноду золото переходить в розчин не тільки у вигляді аніону AuCl_4^- , але і у вигляді аніону AuCl_2^- :



Але оскільки електрохімічний еквівалент одновалентного золота більший, ніж тривалентного, то анодний вихід по струму з розрахунку на тривалентне золото виявляється вищим 100%. Подібно до того, як і у відомому процесі електролізу міді, між аніонами AuCl_4^- і AuCl_2^- встановлюється рівновага:



Проте константа рівноваги цієї реакції на відміну від константи рівноваги аналогічної реакції між іонами Cu^{2+} і Cu^+ має значно меншу величину. Тому концентрація аніонів AuCl_2^- в електроліті досить велика і цілком співпадає з концентрацією аніонів AuCl_4^- . Це приводить до того, що на катоді істотний розвиток отримує процес відновлення AuCl_2^- :



унаслідок чого катодний вихід по струму з розрахунку на тривалентне золото також перевищує 100%. У реальних умовах електролітичного рафінування концентрація аніонів AuCl_2^- , що утворюються на аноді, перевищує рівноважну величину, унаслідок чого рівновага приведеної вище реакції диспропорціонування зміщується управо, і частина золота у вигляді тонкого порошку випадає в анодний шлам. Витягування золота зі шламу вимагає додаткових операцій, тому прагнуть запобігти утворенню порошкового золота. Експериментально встановлено, що перехід золота в шлам зменшується з підвищенням щільності струму. І, нарешті, третьою характерною особливістю електролітичного рафінування золота є те, що його зазвичай проводять при змінному асиметричному струмі (процес Вольвілля). Для цього послідовно з генератором постійного струму

включають генератор змінного струму з електрорушійною силою трохи більш високою, чим у постійного струму.

Необхідність застосування асиметричного струму викликана специфічною поведінкою срібла при розчиненні анодного сплаву. Будучи значно електронегативніше золота, срібло легко окислюється на аноді, утворюючи нерозчинний хлорид срібла:



Якщо процес електролізу вести із застосуванням постійного струму, хлористе срібло покриє анод товстим шаром, унаслідок чого припиниться розчинення золота, і на аноді почне виділятися хлор-газ. Застосування асиметричного струму дозволяє уникнути цих труднощів. Застосовуючи асиметричний струм, можна вести електроліз сплавів із вмістом срібла до 20 %. При цьому відношення $U_{\text{пер}}$ до $U_{\text{пост}}$ повинне бути тим більше, чим більше вміст срібла в анодах. Величина сумарної сили асиметричного струму може бути розрахована таким чином:

$$I_c = \sqrt{I_{\text{пер}}^2 + I_{\text{пост}}^2},$$

де I_c – сумарна сила асиметричного струму, А;

$I_{\text{пер}}$ і $I_{\text{пост}}$ – сили струму змінної і постійної складової, відповідно, А.

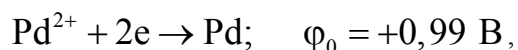
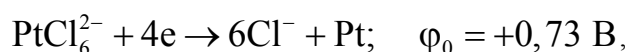
Аналогічно розраховують сумарну напругу асиметричного струму. Якщо вміст срібла в анодах невеликий (менше 5...6 %), електроліз золота можна вести, застосовуючи звичайний постійний струм. В цьому випадку хлористе срібло відносно легко западає в анодний шлам, не утворюючи міцної плівки. Крім срібла, в золотих анодах зазвичай присутні мідь, свинець, вісмут, теллур, залізо, олово, миш'як, сурма, платина, паладій. Механізм розчинення такого багатокомпонентного сплаву дуже складний і далеко не вивчений. Мідь, значно більше електронегативна, ніж золото, та переходить в розчин, і її накопичення в електроліті після відомої межі створює небезпеку сумісного розряду міді і золота. Тому при великому вмісті міді в анодах (понад 2 %) доводиться часто міняти електроліт. Допустимий вміст міді в електроліті складає 90 г/л.

Ще більше електронегативний свинець. Розчиняючись на ано-

ді в першу чергу, він залишається в електроліті в концентраціях, визначуваних розчинністю PbCl_2 . При насиченні електроліту хлоридом свинцю на аноді може утворитися плівка твердої солі PbCl_2 , яка відкладатиметься спільно з хлоридом срібла, викликаючи пасивність анодів. Якщо вміст срібла і свинцю в сумі не перевищує 13 %, аноди не пасивуються. Вісмут, як і свинець, легко розчиняється на аноді і вміст його в сплаві до 0,3 % не викликає утруднень. При сумісній присутності в золотому сплаві вісмуту 0,6 %, свинцю 0,9 % і срібла 12 % анод пасивується щільною плівкою, яка утворюється з солей цих металів. У присутності сірки невеликі кількості свинцю і вісмуту викликають часткову або навіть повну пасивність аноду. Так, встановлено, що сплави із вмістом свинцю 3,6...10,1 % і сірки 2,16...6,87 % при електролітичному розчиненні покриваються щільною плівкою сірчистих з'єднань, що сильно утрудняє розчинення. Сплави із вмістом свинцю 13 %, вісмуту 3 % і сірки 12 % зовсім нерозчинні під струмом. При вмісті в сплавах сульфідів свинцю і вісмуту рекомендується заздалегідь окислити сплав, додаючи марганцево-кислий калій в розплавлений метал в кількості, що в 3...5 разів перевищує теоретично необхідне для реакції окислення сірки. При плавці як покриття додають соду.

Теллур розчиняється на аноді і накопичується в електроліті. При значному вмісті телуру в електроліті погіршується якість катодних осадів. Шкідливою домішкою при електролізі є залізо. Переходячи в розчин у вигляді іонів Fe^{2+} , воно відновлює з електроліту золото і підвищує його вміст в шлам.

Олово, миш'як і сурма, знаходячись в сплаві в невеликих кількостях (до 0,05 %), добре розчиняються і утруднень не викликають. Платина і паладій розчиняються на аноді, утворюючи платинохлороводневу кислоту і хлористий паладій. Оскільки стандартні потенціали цих металів близькі до стандартного потенціалу золота:



то при надмірному накопиченні в розчині вони можуть почати осідати на катоді спільно із золотом. Гранично допустима концентра-

ція платини в електроліті складає 50 г/л і паладію - 15 г/л

Електроліз золота ведуть в невеликих ваннах з фарфору або вініпласту. У вітчизняній практиці застосовують фарфорові ванни ємністю 25 л. Як катоди використовують золоту жерсть завтовшки 0,1...0,25 мм, що виготовляється плющенням чистого електролітного золота. Для надання катодам жорсткості їх піддають рифленню на спеціальному пресі. У ванні підвішують 18 катодів на шести штангах (по 3 катоди в ряд) і 15 анодів на п'яти штангах (по 3 аноди в ряд). Маса одного анода складає приблизно 2 кг. Аноди підвішують до штанг за допомогою золотих стрічок, що вплавили в метал при відливанні анодів. Для підтримки необхідної температури електроліту ванни встановлюють у водяних лазнях. Електроліт перемішується стислим повітрям, що подається у ванни по скляних трубах. Оскільки при електролізі виділяється хлор, ванни поміщають в спеціальну витяжну шафу. Електричний струм підводять зовні шафи по мідних шинах, а усередині - по срібних, як стійкіших в атмосфері хлору. З срібла ж роблять штанги для підвіски електродів.

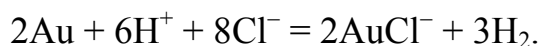
Електроліт містить 100...200 г/л золота і 40...80 г/л соляної кислоти. Температура електроліту 50...60 °С. Електроліз ведуть асиметричним струмом щільністю 800...1500 А/м². Сила змінного струму зазвичай на 10 % вище, ніж постійного. Напруга на ванні біля 1В. Золото осідає на катоді у вигляді щільного блискучого осаду. Катоди розвантажують 3...4 рази на добу залежно від щільності вживаного струму. Катодне золото промивають гарячою водою, очищають щітками, обробляють соляною кислотою або аміаком (для розчинення частинок хлориду срібла, що випадково пристали, знову промивають водою, сушать і плавлять в індукційній печі і відливають в злитки. Чистота катодного золота 999,8...999,9 проби. Основними домішками в ньому є срібло, мідь, залізо.

Анодний шлам вивантажують з ванн і відмивають водою від електроліту. Промивні води використовують для доливання ванн. Шлам завантажують в сітчастий срібний барабан, який розміщено в наповненій водою ванні. При обертанні барабану хлорид срібла через отвори змивається у ванну, а крупніші частинки золотого анодного скрапу і дендрити катодного золота залишаються в барабані. Золоті залишки сушать і повертають в плавку на аноди. Хлористе

срібло відновлюють залізним скрапом або порошком в солянокислому середовищі, промивають водою, плавлять і відливають в аноди для срібного електролізу. Вихід анодного скрапу при електролізі золота залежить від чистоти анодів і коливається від 10 до 20 % від маси початкових анодів. Так само, як і шлам, залишки анодів відмивають в сітчастому барабані від хлориду срібла і електроліту, сушать, плавлять і розливають в аноди. В процесі електролізу електроліт збагачується домішками і обідняється по золоту. При роботі на брудному електроліті можливе забруднення катодних осадів за рахунок сумісного осадження домішок. Крім цього, при забрудненні електроліту на катоді починається зростання дендритів, що приводить до замикання електродів, а на аноді - кристалізація солей, ведуча до пасивації анодів. Електроліт непридатний до подальшого використання, якщо концентрація золота в нім нижча за 100 г/л, а концентрація домішок вище наступних меж, г/л: 90 – Cu, 50 – Pt, 15 – Pd, 1,5 – РЬ, 4 – Те, 2 – Fe. Для переробки відпрацьований електроліт заливають в спеціальні ванни, де електролізом з нерозчинними анодами з нього витягують велику частину золота. Катодами служать тонкі золоті пластини, аноди виготовляють з графіту. Процес ведуть, застосовуючи постійний струм щільністю 200...500 А/м². З розчину хлористим амонієм осаджують платину і паладій, а потім за допомогою розчину хлористого заліза доосаджують залишки золота. Мідь цементують залізом.

Можливі і інші методи переробки відпрацьованого електроліту, зокрема із застосуванням іонообмінних смол. Свіжий електроліт готують електрохімічним розчиненням чистих сплавів золота, що отримують найчастіше в результаті обробки анодного шламу срібного електролізу. Розчинення ведуть в спеціальних ваннах круглої форми, забезпечених діафрагмами з пористого фарфору, глини або іонообмінної плівки. У діафрагму завішують 6...8 анодів і заливають соляну кислоту щільністю $1,19 \cdot 10^{-3}$ кг/м³, розбавлену водою відносно 3:1. По обидві сторони від діафрагми підвішують катоди - тонкі пластини із золота або графіту. У катодний простір заливають більше розбавлену соляну кислоту (1:3). При пропусканні постійного струму на аноді розчиняється золото, на катоді - відновлюється

ся водень. Сумарна реакція виражається наступним рівнянням:



Процес ведуть за допомогою постійного струму щільністю 800...2000 А/м². Напруга на ванні для діафрагм з іонообмінної плівки складає до 4В для діафрагм з глини - до 14В. Температура електроліту 60...90 °С. Отриманий розчин містить 200...300 г/л золота і 45...80 г/л соляної кислоти. Його розбавляють водою і заливають у ванни основного електролізу.

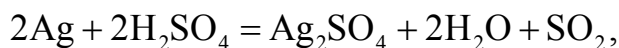
12.4 Кислотні методи афінажу

Ці методи полягають в обробці сплавів благородних металів різними кислотами. При цьому домішки і один з благородних металів переходять в розчин, а другий залишається в нерозчинному залишку. Спосіб очищення за допомогою азотної кислоти заснований на виборчому розчиненні срібла. Для повного розділення металів необхідно, щоб вміст срібла в сплаві щонайменше в два (а краще в три) рази перевищує вміст золота. За цієї умови обробка сплаву гарячою азотною кислотою дозволяє без остатку перевести срібло в розчин, а золото залишити в нерозчинному залишку. Такі домішки, як мідь, свинець, платина і паладій, також переходять в розчин. Якщо в сплаві присутні олово, сурма або миш'як, то його слід заздалегідь переплавити з селітрою або піддати купелюванню для відділення цих елементів. Срібло, що перейшло в розчин, осаджують у вигляді хлориду, відновлюють металевим залізом або цинком і переплавляють в злитки. Золотий залишок промивають, сушать і плавлять в злитки. Проба золота може бути доведена до 998-ої.

Замість азотної кислоти для розчинення сплавів можна використовувати концентровану сірчану кислоту (спосіб д'Арсе). Як і в попередньому методі, вміст срібла в початковому сплаві повинен приблизно втричі перевищувати зміст золота. Зміст міді повинен бути не більше 7,5 %. Інакше сплав важко розчиняється, оскільки на його поверхні відкладається сульфат міді, мало розчинний в концентрованій сірчаній кислоті. З цієї ж причини вміст свинцю в сплаві не повинен перевищувати 0,25 %. Якщо вміст неблагородних

металів вищий за ці межі, пробу металу заздалегідь підвищують, застосовуючи плавку з селітрою або купелювання.

Гранульований або відлитий в тонкі пластини сплав завантажують в чавунні казани і заливають концентрованою сірчаною кислотою. При нагріванні срібло, мідь і інші неблагородні метали переходять в розчин:



Золото залишається в нерозчинному залишку.

Після закінчення процесу сірчаноокислий розчин зливають, а золотий осадок для остаточного очищення обробляють новою порцією концентрованої сірчаної кислоти. Отримане в результаті цих операцій золото промивають, сушать і переплавляють в злитки 996...999-ої проби. З сірчаноокислого розчину, що містить срібло, мідь і невелику кількість інших металів, за допомогою металевої міді при нагріванні осаджують срібло.

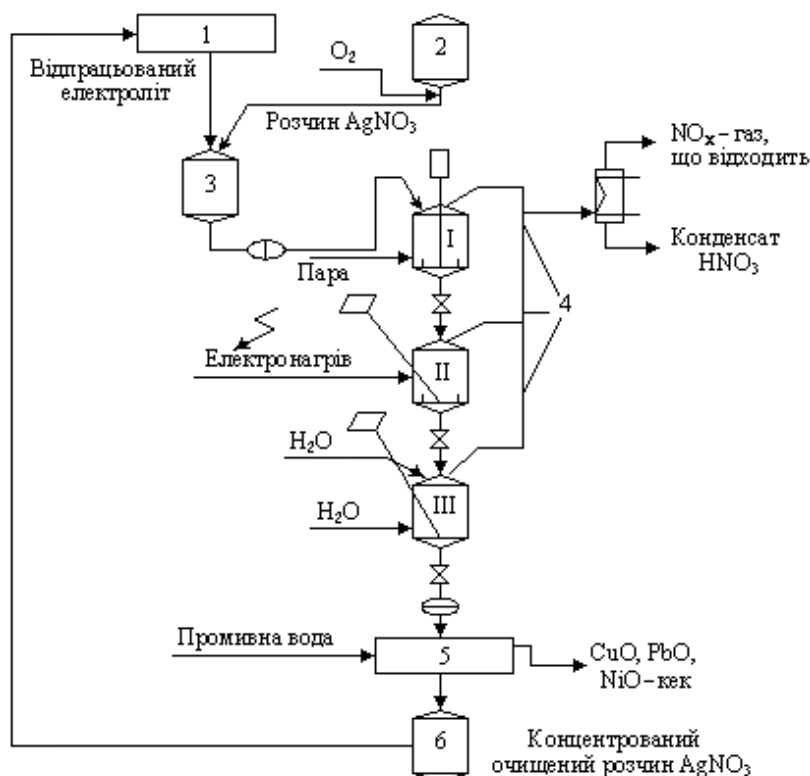
В деяких випадках для використання вільної сірчаної кислоти з гарячих розчинів охолодженням викристалізують сірчаноокисле срібло. Матковий розчин зливають і, додавши свіжу сірчану кислоту, застосовують для розчинення нової порції сплаву. Кристали сірчаноокислого срібла розчиняють в гарячій воді і відновлюють залізом. Відновлене срібло ретельно промивають гарячою водою, сушать і плавлять в злитки 980...990-ої проби.

Спосіб очищення за допомогою царської горілки застосовний лише до сплавів, що містять невелику кількість срібла. Гранульований сплав, що підлягає очищенню, обробляють при нагріванні царською горілкою. Золото переходить в розчин, утворюючи золотохлороводневу кислоту, а срібло у формі хлориду залишається в нерозчинному залишку. З осаду хлористого срібла отримують металеве срібло, користуючись яким-небудь розглянутим вище способом. Золотовмісний розчин зливають, випарюють насухо для видалення азотної кислоти, солі розчиняють у воді, отриманий розчин фільтрують і за допомогою відновників (наприклад, щавлевої кис-

лоти або залізного купоросу) осаджують з нього металеве золото. Після промивки золото сплавляють в злитки. 998...999-ої проби. Кислотні методи афінажу громіздкі, дорогі і не дозволяють отримувати благородні метали того ступеня чистоти, яка необхідна для сучасної промисловості. Із-за цих недоліків кислотні методи в даний час застосовуються обмежено. Іноді їх використовують для попереднього розділення благородних металів перед остаточним афінажем їх електролітичним методом.

12.5 Очищення стоків і газів

Чорнове срібло містить значну кількість домішок, їх концентрація у відсотках виражається двозначними числами. Благородні метали сплаву, наприклад золото, в анодному процесі не розчиняються, знаходяться, в основному, в анодному шламі і не впливають на електроліз. З іншого боку, метали сплаву менше благородні, чим срібло (наприклад, кольорові метали, такі як мідь), розчиняються в анодному процесі, але не осідають на катоді до тих пір, поки їх концентрація в електроліті не перевищить певний рівень. Це означає, що електричний струм використовується для розчинення кольорових металів і, в той же час, для осадження срібла, приводячи до збільшення вмісту кольорових металів в електроліті і одночасно до збіднення по сріблу. Це компенсується в результаті видалення частини електроліту і заміни його чистим розчином нітрату срібла. Відпрацьований електроліт, що поступає з електролізерів, очищається за рахунок стадійної цементації срібла, а потім міді. Ця операція, що включає ручну працю, закінчується отриманням напівпродуктів і утворенням відходів і стоків. Фірмою "Пріор інжиніринг" розроблено метод, який дозволяє витягувати домішки з відпрацьованого електроліту і, в той же час, виробляти чистий нітрат срібла, що поступає в процес електролізу. Метод полягає в послідовній обробці забруднених електролітів випарюванням, нагрівом і гідролізом (рис. 12.5).



1 – електролітичне рафінування срібла; 2 – розчинення срібла в реакторі фірми "Пріор"; 3 – збір забрудненого розчину AgNO_3 ; 4 – трьохстадійне очищення розчину AgNO_3 : I – концентрація випарюванням; II – термічна обробка; III – гідроліз; 5 – фільтрація; 6 – збирання очищеного концентрованого розчину AgNO_3 .

Рисунок 12.5 – Схема очищення розчинів нітрату срібла від металевих

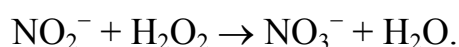
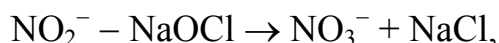
До складу об'єднаних розчинів, що забруднені, які поступають на переробку, входять: відпрацьований електроліт, розчини з апарату для розчинення чорного срібла і промивні розчини. На першій стадії розчини концентрують випарюванням; конденсат використовують в реакторі розчинення за допомогою оксидів азоту. При подальшій термічній обробці кольорові метали і паладій утворюють оксиди, а срібло у вигляді нітрату - розплав солі. Після гідролітичної обробки отримують чистий розчин нітрату срібла і осадок, що містить домішки (фази далі розділяють фільтрацією). Таким чином, технологічний цикл є замкнутим, оскільки срібло не йде з системи, а відходи не утворюються (кек фільтрації перероблюють).

Ще одним нововведенням є використання для приготування електроліту чорного срібла, при цьому його розчинення ведуть сумішшю оксидів азоту, які поступають в реактор розчинення під тиском. При афінажі благородних металів виникають проблеми, пов'язані із знешкодженням нітрит-вміщуючих стічних вод, що

утворюються при уловлюванні газоподібних оксидів азоту. Такі ж розчини характерні для основного циклу афінажу срібла, коли використовується азотна кислота. Оскільки нітрит - іони шкідливо впливають на мікроорганізми, що знаходяться у воді, то стоки необхідно знешкоджувати.

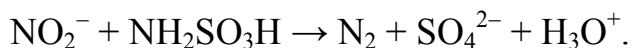
Відомо два основні способи знешкодження нітрит-іонів в стічних водах: окисленням до нітрату і відновленням до азоту.

Окислювальне знешкодження нітриту може здійснюватися з використанням гіпохлориту (NaOCl) або пероксиду водню (H_2O_2):



Перевага цих реакцій полягає в тому, що вони протікають достатньо швидко при значеннях $\text{pH} \sim 4$; недоліком є утворення нітратів, що також роблять негативний вплив на навколишнє середовище. Крім того, в обох реакціях виділяються гази, що містять тривалентний азот, котрі також потрібно очищати.

При використанні цих двох способів є загальна необхідність попереднього підкислення з подальшою нейтралізацією. Гіпохлорит натрію відносно дешевий, проте реакція не селективна: окислюються і інші компоненти розчину. Крім того, при використанні гіпохлориту можливо виділення газоподібного хлору, тому необхідним є мокре очищення газу. Пероксид водню порівняно дорогий, і його надлишок викликає проблеми на наступних стадіях обробки. Так, хром окислюється до хромату і, відповідно, його повинно знову відновлювати. Незначна кількість домішок може привести до каталітичного розкладання пероксиду водню і викликати виділення газу. При відновному знешкодженні нітриту не утворюються нітрати, як при окисненні. У цьому методі зазвичай використовують як відновник амідосульфонову кислоту:

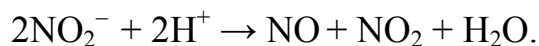


Ця реакція, що характеризується виділенням азоту, протікає з високою швидкістю і селективне при значеннях $\text{pH} < 4$. Щоб уникнути отримання азотистих газів з-за самоокислювання - самовідно-

влення нітриту значення рН доводиться ретельно контролювати. Недоліком використання амідосульфонової кислоти є її висока вартість, а з підвищенням концентрації сульфат - іону в розчині з'являється проблема очищення. Разом з тим, відомий метод відновлення нітрит - іонів з використанням сечовини:



У слабо кислому середовищі, в якому протікають розглянуті вище реакції очищення від нітрит-іонів, взаємодія з сечовиною йде поволі. Проте при підвищенні кислотності відбувається процес самоокислювання-самовідновлення нітрит-іонів:



Тому для практичної реалізації методу необхідно ліквідувати утворення оксидів азоту. З цією метою сильно кислі розчини сечовини поміщають в ємність, включену в систему циркуляції, рис. 12.6.

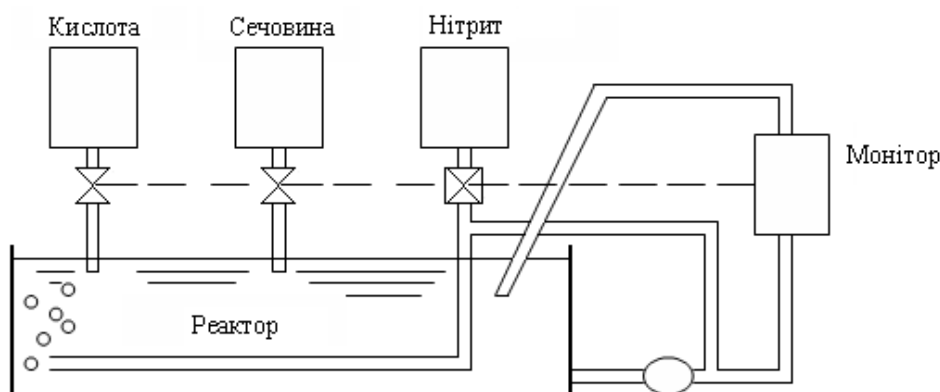
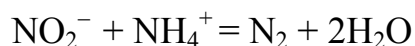


Рисунок 12.6 – Знешкодження нітриту сечовиною

Оксиди азоту, що утворюються, не мають виходу з реактору і взаємодія триває до утворення азоту і вуглекислого газу. Для підтримки постійних умов реакції обвідний трубопровід проходить через вимірника температури і монітор – пр истрій контролю рівня нітриту. Величина рН автоматично підтримується на рівні нижче 2. При виявленні нітриту також автоматично збільшується подача сечовини. Реакція з сечовиною екзотермічна, тому при збільшенні температури розчину вище 40°C подача сечовини автоматично перекривається і в систему поступає аміачний розчин; таким чином

здійснюють безперервне розкладання нітрит-іонів:



Всі афінажні процеси, які використовують розчинення царською горілкою і азотною кислотою благородних металів, мають проблему очищення газових викидів, що містять хлор, оксиди азоту, хлористий нітрозил та ін. Ці агресивні і отруйні гази зазвичай нейтралізують двома способами:

- шляхом окислювальної обробки, інтегрованої в основне виробництво;
- відновленням до газоподібного азоту в спеціальній системі знешкодження газів.

Більшість зарубіжних підприємств, які побудовані протягом останніх 20 років, спроектовані з системою окислення, інтегрованою у виробничий цикл. Кисень перетворює азотисту кислоту, що утворюється в результаті абсорбції двооксиду азоту, в азотну кислоту для подальшої утилізації у виробничому циклі. В результаті об'єм газоподібних відходів, що утворюються і підлягають очищенню, незначний. Зазвичай вони очищаються на місці в системі мокрої газоочистки. У зв'язку з тим, що швидкість абсорбції оксиду азоту в лужному розчині скрубєру повільна, необхідно достатньо тривалий час (не менше 30 с) для доведення очищення газоподібних викидів до відповідності граничним нормам за вмістом в них оксидів азоту (100 мг/м³). Тому залишковий вміст оксидів азоту в газах, що направлені на газоочистку, прагнуть знижувати до мінімального рівня. Принципово новим вирішенням проблеми є використання активних компонентів газів, що відходять, для розчинення благородних металів в основному циклі афінажу золота і срібла за допомогою батареї герметичних титанових реакторів. У головному реакторі відбувається обробка початкового матеріалу розчинами царської горілки, гази, що виділяються, потім поступають в наступний реактор, де акумулюються розчином; в результаті газові викиди циркулюють в системі, реалізуючи свою хімічну активність через водні розчини.

Розроблена конструкція печі для процесу Міллера, зливний поріг якої скорочує кількість газів, що відходять та підлягають очищенню з метою видалення хлоридів (і оксидів), в 6 разів в порі-

внянні з багатьма системами, що експлуатуються в даний час. Розміри установки промивки газоподібних відходів зменшуються, скорочуються як капітальні, так і експлуатаційні витрати. Оскільки концентрація забруднюючих домішок в газовій фазі вища, система очищення повинна працювати ефективніше. Ця проблема вирішується шляхом використання двостадійної системи мокрого очищення, в якій промивна вода фільтрується безперервно, оптимальне значення рН підтримується автоматичною подачею лугу. Друга стадія очищення є системою фільтрації, через яку проходять всі гази, що відходять. Як показали контрольні вимірювання, впродовж всього технологічного циклу концентрація шкідливих домішок в газах, що відходять, підтримувалася на рівні менше $0,2 \text{ мг/м}^3$, що значно нижче за нормативи, встановлені природоохоронним законодавством.

Контрольні питання до глави 12

1. Мета і методи афінажу золота і срібла?
2. Особливості технологічних схем афінажу методами Міллера, електролізу, рідинної екстракції?
3. В чому суть хлорного та кислотного методів афінажу?
4. Які електродні процеси йдуть при електролітичному афінуванні БМ?
5. Як знешкоджують відходи виробництва афінажних заводів?

13 МЕТАЛУРГІЯ МЕТАЛІВ ПЛАТИНОВОЇ ГРУПИ

13.1 Загальні положення

Вперше європейці познайомилися з платиною в період завоювання іспанцями американських територій. Під час переговорів з Кортесом ацтекський імператор Монтесума передав в дар іспанській королеві дзеркала з платини. У 1901 р. з'явилося повідомлення про те, що фрагмент скриньки, яку знайдено у Фівах (Єгипет) і датується сімнадцятим століттям до н.е., виготовлено з платини. Дослідження показало, що один з ієрогліфів на поверхні скриньки виконано з самородної платини, що містить домішки золота. Швидше за все, використання платини в даному випадку було ненавмисним. Індійці Еквадору використовували самородну платину ще до появи там конкістадорів і, можливо, за півстоліття до завоювання цієї території інками. З платини або з її сплаву із золотом індійці робили прикраси, багато виробів виготовлено із золота і покрито з одного боку платиновим сплавом. Спочатку іспанці називали цей метал *platina del Pinto* (серебреце з Пінто), оскільки вперше платина в родовищі була виявлена в піску Ріо-ді-Пінто, ймовірно притоці річки Сан-Хуан.

У Європі платину називали восьмим металом, оскільки на той час було відомо тільки сім металів: золото, срібло, ртуть, залізо, олово і свинець; ці метали були відомі із старовини. Перші зразки платини потрапили до Європи в 1741 р. Пріоритет відкриття платини, як елементу, належить Буду (1749 р.). Чисту платину вперше вдалося отримати в 1803 р. Волластону, йому ж належить розробка першого промислового способу отримання ковкої платини. Вивчення платинової руди дозволило йому в тому ж році виявити ще два елементи – паладій і родій. У 1804 році Теннант виділив іридій і осмій з чорного осаду, що залишився після розчинення платинової руди в царській горілці. Останній елемент платинової групи було відкрито через 40 років. Він був виділений з уральської платинової руди професором Казанського Університету Клаусом і названий на честь Росії рутенієм.

Відкриття в Росії платини як супутника золота відноситься на першу половину XIX ст. (1819 р.). Перший промисловий платиновий розсип було виявлено на Уралі в 1824 р. керівником Гороблагодатськими гірськими заводами Малишевим. Йому ж належать перші в Росії роботи по очищенню і виготовленню виробів з платини. Перша платинова копальня в Європі була відкрита Демидовим в 1825 р. на річці Сухий Вісім. В 1824 р. було здобуто 32 кг, наступного року близько 190 кг, а в 1830 р. – вже 1600 кг платини. Всього з 1825 р. по 1841 р. промисловість Уралу дала приблизно 24 т платини. Тільки у одному 1843 р. цього металу було отримано 3,5 т. Вивіз з Росії платинової руди було заборонено з 1828 р., з того моменту, коли ухвалили рішення про чеканку платинової монети. Після того, як в 1845 р. випуск монети був припинений, було дозволено продавати за межу платину тільки в очищеному вигляді. Афінаж проводили на Монетному дворі у Відділенні по очищенню платини, що відкрито в 1841 р., коли переробку платинової руди з Об'єднаної лабораторії Гірничого корпусу і Департаменту гірничих і соляних справ переклали на Монетний двір. У 1867 р. Уряд надав право переробки і очищення платинової руди приватним особам і дозволив вільний продаж сирої платини за кордон. Відділення по очищенню на Монетному дворі закрилося. Державний запас платини у той час складав 14,3 т.

До кінця XIX ст. попит на платину на світовому ринку значно зріс. Якщо в 1850-1860 роках її в основному використовували в сірчаноокислотному виробництві для виготовлення випарних чаш і порівняно в невеликій кількості в ювелірній справі, то тепер число споживачів значно поширилося. У платині почали мати потребу галузі, що почали зароджуватися: електротехнічна, авто- авіабудівна промисловості, приладобудування, зуболікарська справа. У сірчаноокислотному виробництві, після заміни камерного способу контактним, де вже не були потрібні великі чаші, а потрібен був тільки платиновий азбест, витрата платини сильно скоротилася. Разом з тим, хімічна промисловість в цілому почала споживати платини значно більше (лабораторний посуд, виготовлення пірометрів і інших приладів, фільтри, каталізатори). Значна частка платини була потрібна тепер для електрохімічних виробництв, гальванопластики.

З'явився інтерес до сплавів платини з іншими платиновими металами, які знаходили застосування для виробництва медичного устаткування. Супутники платини, такі, як іридій і родій, також почали знаходити застосування. Іридій почав застосовуватися для виготовлення наконечників пір'я "вічних ручок", для виготовлення цапф в компасах і годинниках, призм – в точних вагах. Родій використовувався як каталізатор, а його солі – як фарба на фарфорі.

У зв'язку із зростанням попиту значно зросла і ціна на платину. Якщо в 1860 р. 1кг платини коштував в Росії 250 крб., то в 1900 р. – 1625 крб. Відповідно підвищилася і її здобич (у пудах): 1860 р. – 61; 1880 р. – 179; 1900 р. – 310; 1910 р. – 334. Монополія на здобич платини як раніше залишалася за Росією, але споживання платинових металів у країни залишилось незначним. Навіть в кінці ХІХ ст. її споживання не перевершувало 18 %. Не дивлячись на те, що Росія володіла значними запасами сировини платини, вона не могла повною мірою скористатися своїми природними багатствами. Для цього, перш за все, необхідна була державна монополія на її вивіз. Потрібен був крупний афінажний завод. Але царський уряд не виявив до цього цікавості, а виробники платини самі не могли вирішити питання про монополію. Не дивлячись на те, що до 1915 р. 90 % світової здобичі платини припадало на частку Росії, вся продукція шліхового металу для афінажу вивозилася за кордон і поступала в руки іноземних компаній, що проводили афінаж і виготовлення продукції. Тільки у 1916-1917 рр. під керівництвом Барабошкіна в Єкатеринбурзі було побудовано платиновий афінажний завод, на якому почали проводити рафінування платинових металів по методу Клауса-Барабошкіна. Росія була головним постачальником платини на світовій ринку, але не єдиним. На рубежі ХVІІІ і ХІХ сторіч в Колумбії здобувалося по 200...300 кг платини на рік. Поставляли платину також США і Канада. Невеликі кількості платини почали здобувати в Австралії, Тасманії, новій Зеландії, на острові Борнео (Калімантан), в Індії, Іспанії. У 1900 р. вся світова здобич була близько 6т, зокрема російська – 5,1 т. У 1913 р. світова здобич досягла 7т, з яких частка російської платини становила близько 5 т.

Перша світова війна дала поштовх до розвитку хімічної, електротехнічної і авіаційної промисловості, що поплинали значні кількості платини. Починаючи з 1915 р., посилювалися пошуки платинових родовищ і нових способів здобичі, що дають максимальне витягування її з бідних руд. Вивіз платини з Росії було припинено. Збільшила свою здобич Колумбія, довівши її до 2 т на рік. У Канаді і США розвернулися роботи по попутній здобичі платини з міднонікелевих руд. Якщо в 1913 р. там було здобуто платини всього 32 кг, то в 1920 р. – вже 450 кг. Розширили здобич Японія, Іспанія, Таїсманія і інші країни. Пошуки привели до відкриття корінних родовищ в Південній Африці. У 1921 р. в Єкатеринбурзі було створено трест «Уралплатина». Він об'єднав родовища платини, що знаходяться на Уралі в Лісовському, Нижньотагільському, Китлимо-Косьвінському, Нейвінському, Заозерському і Сисертському округах, платиноафінажні і платиноперероблюючі заводи, що знаходяться на території Російської Федерації, тобто Єкатеринберзький афінажний і Московський платинові заводи. Московський платиновий завод (згодом завод «Платиноприбор») до революції належав купцеві Хлебнікову. Точна дата його створення невідома, проте в 1884 р. він вже існував. В кінці 1919 р. завод перейшов у ведення Главзолота, на ньому були організовані цехи з виготовлення злитків з платинової губки, що отримувалась на Єкатеринбурзькому заводі, а також відділення по виготовленню лабораторного устаткування і посуду з платини. Пізніше, в 1925 р., там почали виготовляти філь'єри для виробництва штучного шовку і платиновий дріт. У завдання тресту «Уралплатина» входило відновлення платинової промисловості, організація і ведення афінажу, виготовлення виробів і напівфабрикатів з платини, організація скупки сировини платини на монопольних закладах у приватних осіб і установ. На цей же трест було покладено завдання розвитку дражного поділу, для чого спочатку трест повинен був налагодити підсобні виробництва по ремонту драг. У пізніші роки платинова промисловість входила до складу об'єднань «Союззолото», «Главзолото» та ін.

Запаси самородної платини, здобич якої проводилась на Уралі протягом ста років (причому велику частину часу по-хижацьки), до 30-х років ХХ ст. виснажилися. Встало питання про пошуки нової

сировини. Спочатку передбачалось почати переробку дунітів корінних порід, що містять платину, хоча вміст платини в дунітах дуже низький. Новою сировиною, з якої почали витягувати платинові метали, стали сульфідні мідно-нікелеві руди, знайдені на півострові Таймир в 1920-х роках геологічною пошуковою партією під керівництвом Урванцева. У 1938 р. почалося будівництво гірничо-металургійного комбінату Норільського, а перша афінована платина з цих родовищ була отримана в 1941 р. Відразу ж після Жовтневої революції при Академії наук в Петрограді було відкрито Інститут по вивчання платини і інших благородних металів. Першим директором його був Чугаєв, а з 1922 р. – Курнаков. Дослідження цього інституту, також як і працівників афінажного заводу, лягли в основу російської технології афінажу платинових металів. Афінажний завод в Єктеринбурзі почав випускати в 1918 р. - платину, в 1922 р. – паладій, в 1923 р. – іридій, в 1925 р. – родій і осмій, в 1928 р. – рутеній.

На початку 1930-х років були розроблені технологічні процеси витягування платини і всіх її супутників з руди, а незабаром організовано виробництво платинового посуду і термопар. У 1941 р. до Єктеринбургу було евакуйовано московський завод «Платиноприбор» і почато сумісний випуск продукції для авіації і підводних човнів, освоєно виробництво каталізаторних сіток. В кінці 40-х років минулого століття завод перепрофілювали в металообробне підприємство, відродження заводу як афінажного відбулося в першій половині 90-х років XX ст. У ці роки була створена ділянка по афінажу шліхового золота і платини, активації каталізаторних сіток з платини, ділянка по ограновуванню смарагдів, ділянка лиття ювелірних виробів.

13.1.1 Розвиток металургії і хімії платинових металів

Вивчення платинової руди, яке почато в Європі в середині XVIII ст., привело до того, що в першій чверті XIX ст. про склад руди і властивості металів, що входять в неї, знали вже досить багато. Так було встановлено, що платинова руда, або, як її ще називали, необроблена або сира платина, не індивідуальний метал, а при-

родний сплав, що містить, окрім основного компоненту, інші споріднені метали: паладій, родій, іридій і осмій, а також неблагородні метали, такі як залізо. Цей стійкий природний сплав навчилися розчиняти в царській горілці. Виявилось, що в розчин переходять вся платина і паладій і деяка кількість родію і іридію, що містяться в руді. Частину, що залишилася у вигляді нерозчинного залишку, в якому знаходилися майже весь осмій і іридій, довгий час залишали без уваги. На початку XX ст. спосіб його розчинення було знайдено: нерозчинний залишок сплавляли зі свинцем і обробляли сплав азотною кислотою. У XVIII ст. почалося вивчення сплавів і з'єднань платини. Синтез калієвою і амонієвою солей K_2PtCl_6 , $(NH_4)_2(PtCl_6)$ було вже відомо. Прожаренням цих солей навчилися отримувати платинову губку, яку потім почали пресувати в гарячому стані і кувати. Це був перший метод отримання ковкої платини. Потім з'явився миш'яковий метод Жанетті, відповідно до якого сиру платину сплавляли з миш'яком і отримували легкоплавкий сплав. Після цього миш'як випалювали тривалим нагрівом, а платина залишалася у вигляді шматка, що добре піддається куванню. Спосіб Волластону принципово відрізнявся від цього процесу – в своїй першій стадії він був гідрометалургійним. Сира платина розчинялася в царській горілці, після чого з розчину платину у вигляді жовтого осаду виділяли нашатирем. Цей осад відціджувався, висушувався і прожарювався в печі. При цьому нашатир випарювався, а платина залишалася у вигляді рихлої губчастої маси. Її спресовували в гарячому стані і отримували щільну масу металу, придатного для отримання різних виробів.

Вивчення властивостей сирої платини стосувалося, перш за все, питань розділення її на складові частини, очищення і отримання кожного платинового металу в чистому вигляді. Непростий склад природної платини першим відкрив Волластон, він же був автором першої технології афінажу з використанням царсько-горілчаних розчинів. У Росії платиною зацікавилися в кінці XVIII ст., на сорок років пізніше, ніж у Європі. Перші дослідження сирої платини були проведені Мусіним-Пушкіним, віце-президентом Берг-Колегії. Їм був розроблений, зокрема, метод переробки платинової руди і отримання ковкої платини (з використанням замість

миш'яку ртуті). Важливу роль в розробці технології промислового афінажу і отримання ковкої платини в Росії зіграв Соболевський. В результаті його розробок в 1827 р. була здійснена технологія афінажу сирої платини по схемі, яку приведено на рисунку 13.1.



Рисунок 13.1 – Афінаж сирої платини по методу Соболевського

Ковку платину, що отримували цим методом, використовували для чеканки монет. Операція по перетворюванню губчастого осаду платини в ковкий метал була піонерською для порошкової металургії. Клаусом, сучасником Соболевського, були розроблені основи хімії платинових металів, а також методи афінажу, частина з яких використовувалася до 1929 р. Винахід киснево-водневого пальника привів до розробки промислового методу плавки платини. У 1836 р. Хейр розплавив за допомогою киснево-водневого пальника платину, родій і іридій. У 1842 р. Бішоп застосував метод Хейра в промисловому масштабі. У 1857 р. Девіль розплавив платину в полум'ї світильного газу і кисню. З 1857 р. для виготовлення різних предметів почали застосовувати плавлену платину, і вона

поступово витісняла метал, що отримано методом кування. У 1862 р. Девіль і Дебре виявили, що твердість платини можна підвищити, якщо додати до неї при плавці приблизно 10 % іридію.

У 1920 р. Нортрап винайшов високочастотну індукційну піч; у 1922 р. піч такого типу з футеровкою з ZrO_2 вперше використали для плавки платини. Цей тип нагріву найчастіше застосовується в промисловості. Одна з переваг індукційної печі полягає в тому, що при її роботі електромагнітне поле викликає сильне обертання розплавленого металу, в результаті він добре перемішується. Крім того, плавку можна проводити у вакуумі або інертній атмосфері. Сучасні способи плавки платинових металів і сплавів на їх основі приведені в таблиці 13.1.

Таблиця 13.1 – Сучасні види плавки благородних металів і їх сплавів

Вид плавки	Тигель	Захисне середовище	Метали, що виплавляються, сплави
Вакуумна індукційна (високочастотна)	Оксидний (магнезит, корунд, діоксид цирконію)	Вакуум $13,3 \cdot 10^{-2}$ Па або водень (аргон + водень)	Pt, Pd і їх сплави; Pd і його сплави
Індукційна (низькочастотна)	Графітовий, Графіто-шамотний	Вугілля березове, природний газ	Ag, Au і їх сплави; Ag – Pt (до 12 % Pt); Ag – Pd (до 20 % Pd); Ag - припій
Плазмова	Кристалізатор мідний, водоохолоджуваний	Аргон	Всі чисті МПГ, їх сплави
Вакуумно-дугова	—	Вакуум або гелій	Pt, Pd і їх сплави з неблагородними металами
Індукційна безтигельна (левітаційна)	Магнітне поле	Вакуум до $1,3 \cdot 10^{-3}$ Па або гелій	Тугоплавкі МПГ і їх сплави з W, Mo, Re, Ta і з металоїдами
Електроннолучева (зонна, без тигельна або в кристалізаторі)	—	Вакуум до $1,3 \cdot 10^{-4}$ Па	Всі МПГ і їх сплави, сплави тугоплавких металів

Високотемпературна хлоринація платинових руд була введена у виробничу практику після відкриття платини в південноафриканських родовищах платиновмісних норитів. У цій руді, що містить сульфідні мінерали, багато платини знаходиться у вигляді сперліту $PtAs_2$, куперіту PtS і інших мінералів, що представляють хімічні

сполуки. Паладій в цій руді знаходиться також переважно у вигляді сірчистих з'єднань, і вміст його в руді приблизно рівний вмісту платини. Витягування цих металів стало можливим при застосуванні флотації з подальшим хлоруючим випалом концентрату в атмосфері хлору. Вихід концентрату на збагачувальній фабриці складав 5 % від ваги руди при витягуванні 87 % благородних металів. Концентрати із столів і з машин флотації відправляли на хлоринаційний завод, що працює за схемою, яку представлено на рисунку 13.2.

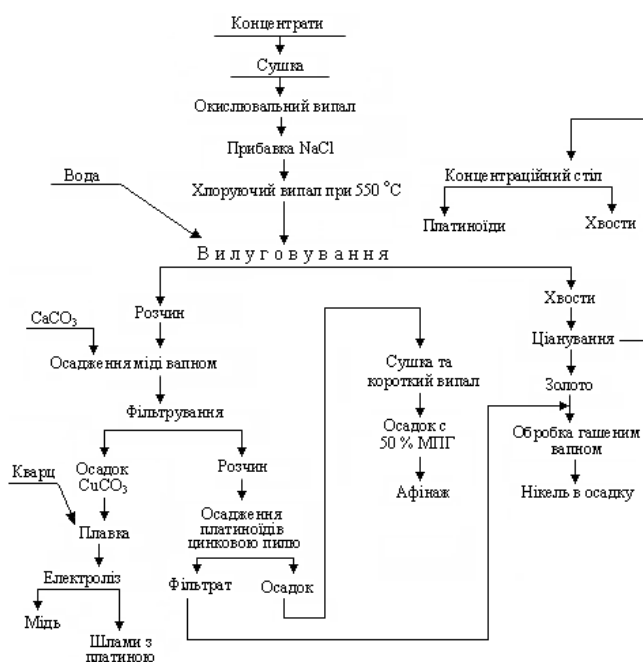


Рисунок 13.2 – Схема витягування металів з концентратів газофазним хлоруванням

Концентрати, що містять 250...340 г/т платинових металів, поступали в печі для окислювального випалу. Обпалений концентрат змішували з куховарською сіллю і подавали в печі для хлорування, які наповнювали хлором. У цих печах підтримували температуру 500...600 °С. Хлоруючий випал концентрату, який розташовано у печі шаром 10 см вели протягом чотирьох годин: при цьому витрати хлору по відношенню до концентрату складали близько 75 кг/т. У присутності куховарської солі платинові метали при дії хлору утворюють комплексні солі. Продукт, що прохлоровано, вилуговували слабким розчином соляної кислоти. При вилуговуванні витягуються метали платинової групи у вигляді хлороплати-

нату, хлоропаладіту і хлороіридату, а також, мідь і нікель у формі хлоридів. З розчину, що отримано в результаті вилуговування, проводили послідовне осадження:

1. мідь – вапняком у вигляді основного карбонату (цей щільний зернистий осад захоплює біля третини платинових металів, що перейшли в розчин при вилуговуванні);
2. МПГ – цинковим пилом;
3. у присутності нікелю – білильним вапном.

Крупні частинки платини, які не повністю було прохлоровано, витягували на концентраційних столах, а для витягування золота, що залишилось в хвостах, застосовували ціанування. Осад вуглекислої міді, що містить платинові метали, поступав в плавку. Платинові метали остаточно виділяли з чорнової міді при переробці анодного шламу, який отримано при електролізі. Загальне витягування всіх платинових металів хлоруванням складало 87 %. Краще витягувалася платина (92 %), гірше – іридій і інші платиноїди. Співвідношення між окремими платиновими металами, що витягнуто хлоруванням, може бути представлено таким чином: 68...77 % платини, 11...25 % паладію і 1...7 % інших платиноїдів. Продукт, що отримано при осадженні, містив 51...88 % платини і 15...36 % паладію.

13.1.2 Витягування платинових металів з розсипів

Розсипи платинових металів, що утворені в результаті руйнування корінних порід, відомі в багатьох країнах, але промислові запаси в основному зосереджені в Росії, Колумбії, Південній Африці, Бразилії. Ще на початку ХХ ст. розсипні родовища були основними джерелами отримання платинових металів. У 1819 р. остистий іридій було виявлено в Росії в родовищах золота на північ від Єкатеринбургу (Свердловська обл.), на східному вододілі Уральського хребту. Платину знайшли в 1824 р. на золотих копальнях в районі гори Благодать, також на північ від Єкатеринбургу. Протягом року в Росії було виявлено більше дванадцяти багатих розсипів платини і здобуто більше 31 кг цього металу. У 1825 р. поблизу від Нижнього Тагілу були знайдені ще багатші розсипи. Ці дві області Уралу –

гора Благодать і Нижній Тагіл – були головними центрами родовищ платини в Росії, які майже протягом сторіччя служили основними джерелами світової здобичі платини. З початку XVIII ст. з цих родовищ здобуто близько 400 т платини. В даний час в Росії відпрацьовують як уральські розсипи, що містять 0,025...1,0 г/м³ платини в руді, так і інші родовища (Омолон, Кондер). Важливий внесок в здобич платини з розсипів вносять старателі: у 1994 р. вони здобували близько 5 т платини; у 1995 р. тільки одна артіль в Хабаровському краю здобула близько 3 т.

Шліхова платина, що є самородним сплавом платинових металів із залізом, міддю, нікелем і іншими елементами, складається переважно з дрібних зерен 0,1...5 мм в поперечці. Вельми рідко і в незначній кількості зустрічаються самородки платини масою в декілька кілограмів. Найбільше крупний самородок, що мав масу 9600 г, було знайдено в Ніжньо-Тагільському районі Уралу. У Лісовському районі в 1932 р. знайдено самородок масою 5970 г. У таблиці 13.2 приведено гранулометричний склад платини, який отримано при розсіванні звичайної шліхової платини через сита з отворами 1,5 і 1,0 мм.

Таблиця 13.2 – Розподіл платинових металів по фракціях при розсіванні шліхової платини

Фракція	Вихід, %	Вміст Pt і Ir, %	Витягування Pt і Ir, %
Велика +1,5 мм	6,60	81,67	6,87
Середня –1,5 +1,0 мм	28,40	81,00	29,31
Мілка –1,0 мм	65,00	77,05	63,82
Початковий матеріал	100,00	78,47	100,0

Процес витягування платинових металів з розсипів зводиться до двох груп операцій: здобич пісків і їх збагачення гравітаційними методами – ці операції зазвичай суміщають в одному агрегаті – дразі. Руда поступає в промивальну бочку на дезинтеграцію і грохочення. Верхній продукт (галька, крупні камені, грудки глини, що не були розмиті) направляють у відвал. Нижній продукт направляють послідовно на шлюзи, відсадні машини і концентраційні столи. В результаті збагачення отримують продукт – шліхову платину, що містить до 70...90 % платинових металів, і «чорні шліхи». Цей продукт іноді амальгамують. У ряді випадків розсипи алювіального

походження, що не містять сірку і метали в промисловій кількості, піддають класифікації з використанням грохочення і (або) гідроциклонування. В результаті отримують матеріал трьох класів крупності, два з яких (грубий і тонкий) йдуть у відвал, а середній клас збагачують гравітаційними методами, переочищують і направляють на афінаж. Ступінь витягування МПГ з розсипів зазвичай не перевищує 70 %.

13.2 Технологічні схеми переробки мідно-нікелевих руд на комбінаті «Норильський нікель» (Росія)

13.2.1 Загальні положення

У складі комбінату діють дві збагачувальні фабрики: Норильська (їй 50 років) і Талнахська, які спеціалізуються на збагаченні багатих руд талнахської зони. Нікелеві концентрати, що отримують на фабриках, направляють на нікелевий завод (Норильськ) і Надеждинський металургійний завод, а мідні концентрати об'єднують і направляють на мідний завод комбінату. На Норильській збагачувальній фабриці отримують ще два продукти, що містять МПГ, - збагачений "лежалий" піротиновий концентрат, що відправляється в нікелеве виробництво, і гравітаційний концентрат, що передається в металургійний цех, який спеціалізується на отриманні товарних концентратів МПГ. Основними методами збагачення на фабриках є флотація (селективна і колективна), магнітна сепарація (мокра) і гравітація. У циклі гравітаційного збагачення використовують відцентрові концентратори; при вмісті в початковій руді суми МПГ 5...1 г/т в гравітаційних концентраторах отримують вміст на рівні 50 г/т. При реалізації процесу флотації доводиться враховувати особливості поведінки мінералів МПГ, зокрема платини. Оскільки самородна платина містить залізо, її поверхня може бути окислена, що приводить до часткового витягування в концентрат. Утруднення при флотації можуть також виникнути за наявності таких мінералів, як брегит, спериліт і стібіопаладиніт. Тому флотацію доповнюють гравітацією і магнітною сепарацією. В процесі збагачення руд виводиться ряд продуктів, що містять мінімальну кількість кольоро-

вих металів, але мають достатньо велику кількість благородних металів. Наприклад, магнітна сепарація дозволяє витягувати магнетитовий концентрат, в якому містяться значні кількості платини у вигляді фероплатини. Крім того, з сульфідних руд можна виділити піротинний концентрат, що містить невелику кількість міді і нікелю (1,0...1,5 %), значні кількості (до 72 %) піротину, з яким асоційована основна маса родію, рутенію, іридію, осмію, що містяться в руді.

На Талнахській фабриці в окремому процесі флотації з руд поточної здобичі виділяють піротинний концентрат, який гідротранспортом відправляють на гідрометалургійну переробку в цеху Надєждінського заводу. В плавильний цехах Мідного, Нікелевого і Надєждінського заводів комбінату концентрати переробляють з використанням руднотермічних печей, печей Ванюкова і плавки у зависненому стані; в результаті отримують мідні і мідно-нікелеві штейни, що направляють на конвертування. Піротинні концентрати поточної здобичі переробляють на Надєждінському металургійному заводі з використанням окислювального автоклавного вилуговування і флотації. Отриманий сульфідний концентрат поступає на зважену плавку в нікелеве виробництво. Отриману при конвертації чорнову мідь відразу плавлять на аноди, а фінштейн після подрібнення піддають флотації, отримуючи багаті нікелевий і мідний концентрати. Ці продукти флотації роздільно плавлять на аноди. Шлами мідного і нікелевого електролізу поступають в цех платинових концентратів.

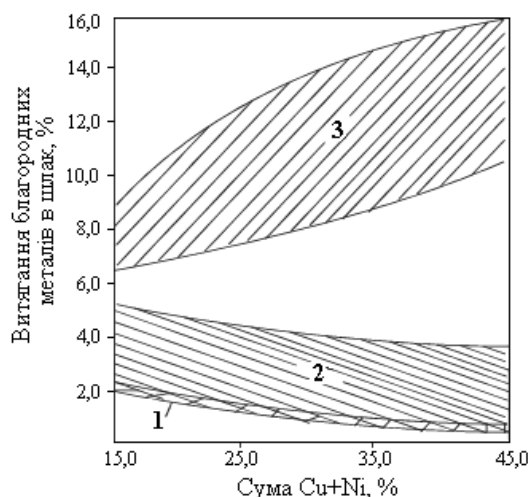
13.2.2 Поведінка платинових металів в процесі мідно-нікелевого виробництва

При збагаченні вкраплених руд норильських родовищ отримують два концентрати: мідний і нікелевий. Загальне витягування в концентрати платини – до 78 %, паладію – до 80 %, родію – 35...40 %, іридію, рутенію і осмію – не більше 3 %. Значні втрати металів-супутників з хвостами збагачення пояснюються тим, що вони асоційовані з піротином, який йшов у відвал. В даний час піротинні концентрати поточної переробки і у вигляді "лежалих" хвостів переробляють на Норильському нікелевому і Надєждінському заводах.

У багатих сульфідних рудах форми знаходження платинових металів різноманітні, тому при збагаченні виходить декілька різних продуктів, що містять платинові метали. Після селективної флотації, виділення піротинового концентрату і магнітної сепарації отримують чотири концентрати:

- нікелевий, в який переходить до 60 % платини і паладію;
- мідний, в який переходить до 30 % платини, паладію, золота і срібла;
- магнетитовий, що містить, в основному, платину у вигляді фероплатини;
- піротиновий, що містить основну масу іридію, родію, рутенію і осмію.

Загальне витягування платини і паладію у всі концентрати складає 97...98 %. Витягування металів-супутників – не нижче 80...85 %. Поведінка кожного з платинових металів в процесі руднотермічної плавки відрізняється. Основний вплив на втрати платинових металів надає наявність або відсутність відновника в шихті (рис. 13.3).



1 – перехід Pt, Pd, Ru у шлак в відновлювальній атмосфері; 2 – перехід Pt, Pd, Ru, Os, Au у шлак в нейтральній атмосфері; 3 – перехід Ru, Os у окислювальній атмосфері.

Рисунок 13.3 – Розподіл платини, паладію, золота, рутенію та осмію між шлаком і штейном (по Борбату):

Визначено три області, що відповідають різним режимам плавки: відновлювальному, нейтральному і окислювальному. У середині кожної області залежність переходу платинових металів у шлак від суми металів і від співвідношення мідь-нікель в штейні може бути складною. Втрати платини, паладію, золота, рутенію, осмію при нейтральній атмосфері плавки із збільшенням суми металів в штейні знижуються з 5,0 до 0,2 %. Подальше зниження пе-

реходу цих металів в шлак спостерігається при відновлювальному режимі плавки (3 % відновника). Так, втрати платини в нейтральному режимі складають 0,2...3,0 %, у відновлювальному – 0,2...1,0 %, паладію відповідно 0,5...3,0 % і 0,8 %, рутенію – 0,5...5,0 % і 0,5...1,5 %. Осмій в шлак переходить однаковою мірою в нейтральному і відновлювальному режимах плавки (0,2...3,0 %). Перехід в шлак іридію в нейтральному і відновлювальному режимах плавки декілька вище, ніж інших благородних металів, і коливається від 1,5 до 10,0 %. При переході до окислювального режиму плавки різко збільшуються втрати рутенію і осмію (до 16 %).

У виробничих умовах при плавці сульфідної мідно-нікелевої сировини в окислювальній атмосфері з'являється магнетит, який погіршує фізико-хімічні властивості шлаку, що відстоюється. Це викликає додаткові "механічні" втрати платинових металів. У відновлювальному режимі плавки в штейні утворюється металева фаза, що складається з нікелю, міді, заліза, і яка є колектором платинових металів. Тому у відновлювальній атмосфері перехід в шлак платинових металів, які сконцентровано в металевій фазі, значно зменшується. Таким чином, створення відновлювального режиму плавки сульфідної мідно-нікелевої сировини, що містить благородні метали, сприяє зниженню втрат цих металів зі шлаками.

В реальних умовах руднотермічної плавки перехід благородних металів в штейн залежить від складу сировини, природи флюсів, тривалості плавки, режиму плавки і складає (%): для платини, паладію і родію – 99,0; іридію – 87; рутенію і осмію – не більше 70. Штейн, що отримано при плавці, піддається конвертуванню. Ця операція є загальною для всіх заводів, що переробляють платиновмісну сульфідну мідно-нікелеву сировину. Конвертування, що має на меті максимальне видалення сульфідів заліза з мідно-нікелевих штейнів, проводиться в конверторах ємністю 40...100 т. Температура конвертування досягає 1350 °С. Цей процес протікає у присутності сульфідної фази, яка оберігає платинові метали від окислення. Тому в процесі конвертування в шлакову фазу в незначних кількостях переходять платина (1,0 %), паладій (1,0 %), родій (1,0 %), іридій (3,0 %). Оскільки конвертерні шлаки переробляють на збіднюючих печах і повертають на плавку, то загальні втрати благородних

металів при конвертуванні порівняно невеликі. Проте рутеній і осмій втрачаються навіть у присутності металевої фази, ймовірно, в результаті протікання окислювальних реакцій. Їх втрати зі шлаком складають для рутенію 7...9 %, для осмію - 12...16 %. При збідненні шлаків вони практично не витягуються. На "Норильському нікелю" прийнята схема розділення сульфідів міді і нікелю флотацією, з подальшим випалом нікелевого концентрату, відновлювальною плавкою і електролізом металевих анодів (рис. 13.4).

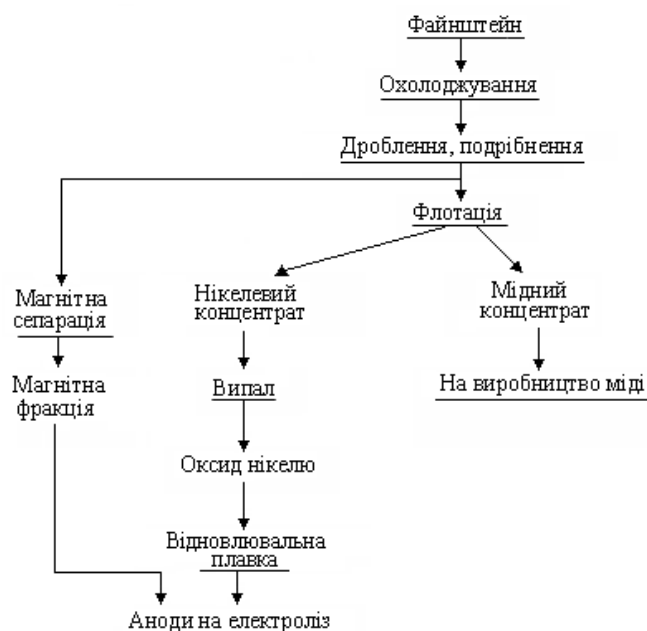


Рисунок 13.4 – Принципова схема переробки фاینштейну

При розділенні фاینштейну флотацією можливі лише механічні втрати платинових металів, які в умовах налагодженого виробництва зазвичай невеликі. Процеси випалу нікелевого концентрату можуть бути пов'язані з механічними втратами платинових металів у вигляді пилу. Кількість цих втрат залежить від роботи пиловловлюючих установок. Проте в умовах окислювального випалу при температурі 900 °С можливо випаровування осмію і рутенію у вигляді тетраоксидів. Прямі виміри втрат цих металів на промислових агрегатах показують, що осмій і рутеній віддаляються в газову фазу приблизно на 60...65 %. Наголошується, що при пірометалургійній переробці нікелевих концентратів загальні втрати МПГ нижчі, ніж в операціях збагачення. Зазвичай втрати складають, %: платини – 1,5...3,0; паладію – 2,0...4,0; родію – 1,5...4,0; іридію – 30...40; ру-

тенію і осмію – більше 50. Зважаючи на специфічні властивості рутенію і осмію втрати цих металів в пірометалургійних процесах великі. Зменшенню втрат благородних металів в пірометалургійних операціях сприяє до витягування їх з шлаків плавки, а також вивід і переробка в окремому циклі магнітної фракції фاینштейну. Для переробки сульфідних мідно-нікелевих руд, що містять платинові метали, почали застосовувати високоінтенсивні пірометалургійні процеси з використанням технічного кисню. Одним з таких напрямів є плавка у зависненому стані в присутності дуття, що збагачено киснем. Цей процес забезпечує інтенсивну плавку сульфідів в киснево-повітряному струмені з отриманням багатих штейнів, з утилізацією сірки і з використанням тепла газів, що відходять. Можна припустити, що при інтенсивному окисленні шихти в газокисневій потоці при високій температурі (до 1500 °C) осмій і рутеній втрачатимуться більш ніж на 50 %. Іридій, який створює летючі з'єднання, також може відганятися з шихти. Оскільки окрема переробка пилу, де їх вміст малий, нерентабельна. То його повертають на плавку. Можна також припустити, що пряме витягування платинових металів при киснево-збагаченій плавці концентрату складе для платини, паладію і родію більше 90 %, для осмію і рутенію – менше 50 %. При плавці в печі Ванюкова витягування МПГ складає 95...98 %, а їх вміст в шлаках не перевищує 0,5 г/т.

Технологія, яку використано на нікелевому заводі, включає також магнітну сепарацію, через яку проходить фاینштейн після подрібнення. Ступінь подрібнення фاینштейну (живлення сепаратору) 92...96 % – 50 мкм, злив сепаратору (немагнітна фракція) направляють на флотацію, а магнітну фракцію, спільно з нікелевим концентратом флотації, обпалюють в печі киплячого шару при 1140...1150 °C.

Недогарок випалу піддають відновленню в трубчастій печі, в результаті отримують нікелевий порошок, частину якого направляють на анодну плавку, а іншу частину – в цех електролізу нікелю. Вихід магнітної фракції в нікелевих фاینштейнах складає приблизно 10 %, а у мідистих – до 2,5 %. Вихід магнітної фракції і розподіл благородних металів між продуктами магнітної сепарації фай-

нштейнів, які охолоджено в різних умовах, але ідентичних по складу, відрізняються мало. Вміст платини, паладію, родію і золота в магнітній фракції більше ніж в 10 разів перевищує вміст цих металів у фінштейні і в 100...150 разів в немагнітній фракції. Із збільшенням відношення міді до нікелю у фінштейні зменшується кількість металевого сплаву і знижується вихід магнітної фракції. Проте, вміст благородних металів з магнітної фракції мідистих фінштейнів в 3...3,5 рази вище, ніж в нікелевих фінштейнах, сума ж благородних металів зростає з 4500 до 14000 г/т. Одночасно зростає вміст благородних металів і в немагнітному продукті. Незалежно від вмісту благородних металів у фінштейнах, витягування їх в магнітну фракцію і коефіцієнт розподілу визначаються повнотою витягування металевого сплаву і відношенням міді до нікелю у фінштейні. Таким чином, в магнітну фракцію нікелевих фінштейнів витягується більше 95 % благородних металів, а з мідно-нікелевих фінштейнів тільки 80 % (рис.13.5).

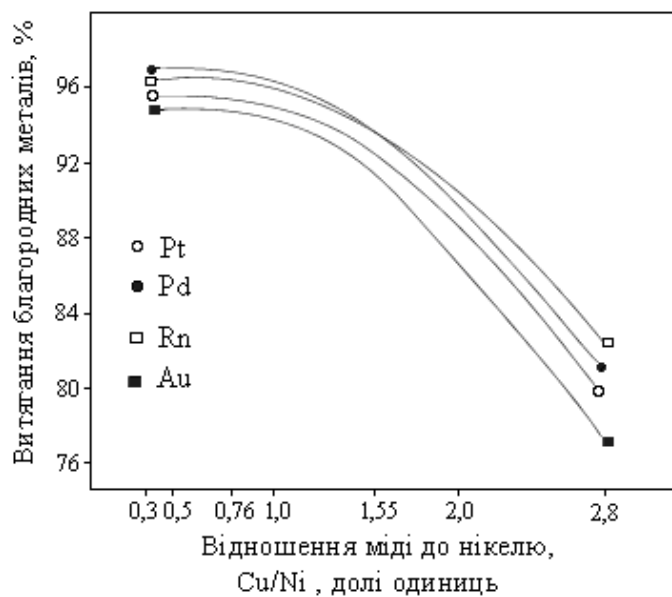


Рисунок 13.5 – Залежність витягування η (%) від відношення міді до нікелю у фінштейні (по Борбату)

Виділена методом магнітної сепарації з мідно-нікелевих фінштейнів магнітна фракція містить: паладію – 90 %, платини – 1 %, родію – 90 %, рутенію – 79 %, іридію – 72 %, осмію – 70 % (від їх вмісту в живленні). Схема переробки мідних концентратів, які отримано з мідно-нікелевих руд, представлена на рисунку 13.6.

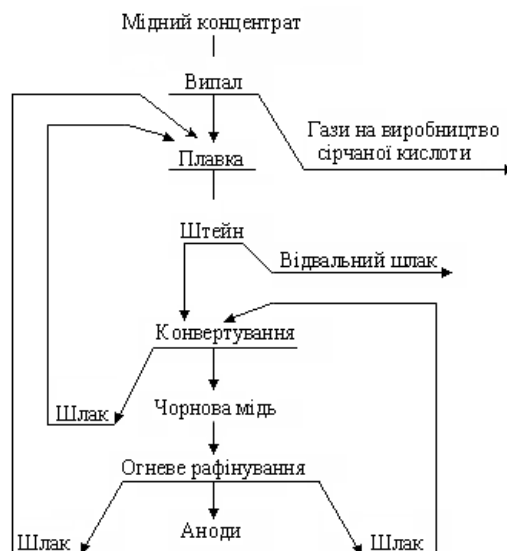


Рисунок 13.6 – Принципова схема переробки платиновмісного мідного концентрату

Схема складається з наступних операцій: випалу, плавки в печі Ванюкова, конвертування штейну, вогняного рафінування чорнової міді з отриманням мідних анодів, що направляються на електролітичне рафінування. Зразковий склад мідних концентратів, що отримано при селективній флотації мідно-нікелевих руд, %: 25...29 – Cu, 1,5...2,0 – Ni, 30...32 – Fe, 26...30 – S. Склад багатого мідного концентрату, який отримують при флотації фінштейну, %: 68...70 – Cu, 2,5...3,5 – Ni, 1,0...1,8 – Fe, 14...20 – S. Зазвичай в мідну гілку потрапляє до 30 % платинових металів, що містяться в руді. В результаті переробки мідної сировини отримують аноди, в яких сконцентрована основна маса платинових металів. Шлаки плавки і гази плавильних агрегатів, що відходять, відносять частину летючих рутенію і осмію. На плавку Ванюкова поступає концентрат, що містить від 20 до 150 г/т суми МПГ, а їх вміст в штейні складає 100...600 г/т. Оскільки основні хімічні процеси, що протікають при плавці, відбуваються в об'ємі розплаву, втрати МПГ в печах цього типу невеликі. При плавці в штейні утворюється деяка кількість металевої міді, втрати їх з шлаками порівняно невеликі. У табл. 13.3 приведені коефіцієнти розподілу платинових металів і їх витягування в системах Cu-Cu₂S і Cu-Cu₂O. Коефіцієнти розподілу для платини і паладію складають 100...140, осмію – 250...350. Та-

ким чином, витягування всіх металів, окрім рутенію, в системі Cu-Cu₂S складає більше 97 %.

Таблиця 13.3 – Розподіл благородних металів і їх витягування в мідь в системах Cu-Cu₂S і Cu-Cu₂O.

Метали	Cu-Cu ₂ S		Cu-Cu ₂ O	
	$\kappa = \frac{[Cu][Me]}{(Cu_2S)(Me)}$	Витягування, %	$\kappa = \frac{[Cu][Me]}{(Cu_2O)(Me)}$	Витягування, %
Платина	100	99,7	90...100	99,6
Паладій	140	98,0	80...100	96,4
Родій	—	99,0	—	98,0
Іридій	150...450	99,0	100...150	94,0
Рутеній	60	93,0	1,2...1,5	30,0
Осмій	250...350	97,0	120...140	94,0

При конвертуванні, коли металева мідь утворюється в перші хвилини процесу, витягування платинових металів в чорнову мідь високе. Проте при окисленні міді можливий значний перехід рутенію, іридію і осмію в шлаки і газову фазу. Втрати благородних металів при анодній плавці міді, як і при анодній плавці нікелю, незначні. Сумарні втрати платинових металів при пірометалургійній переробці мідних концентратів складають, %: платини, паладію, родію – 1,5...2,0; іридію – 5,0...8,0; рутенію – 10,0...15,0; осмію > 50,0. В умовах електрорафінування металевих нікелевих анодів (щільність струму 200 А/м²) в розчин переходять наступні кількості платинових металів, %: Pt < 0,5; Pd < 0,5; Rh - 1,0...1,5; Ir – 6,0; Ru – 10,0; Os – 20,0. Платинові метали при розчиненні анодного нікелю утворюють мілкодисперсні частини, які несуться анолітом. Якщо перед очисними операціями аноліт не фільтрувати, то ці метали потрапляють в осад очистки міді і перероблятимуться разом з ним. Попередня фільтрація аноліту дозволяє направити ці метали в шламове виробництво.

В сульфатно-хлоридному нікелевому електроліті платина і паладій знаходяться у формі аніонів (PtCl₄)²⁻ і (PdCl₄)²⁻. Родій, найімовірніше, утворює діакватетрахлоридний комплекс (Rh(H₂O)₂Cl₄). Цементация міді нікелевим порошком при 70...80 °С дозволяє осадити ці метали на 70...75 %. Рутеній і іридій, які створюють складні сульфатні аквагідроксокомплекси, при цементации міді нікелевим

порошком, витягуються не більше ніж на 25...30 %. Сумарні втрати платини, паладію і родію при електрорафінуванні нікелю з щільністю струму 200 А/м² порівняно невеликі. З підвищенням щільності струму до 300 А/м² зростають втрати іридію (до 8,0 %) і рутенію (до 12,0 %). Аноди, які отримано при пірометалургійній переробці мідних концентратів, піддають електролітичному рафінуванню в сірчаноокислому електроліті з вмістом до 45 г/дм³ міді, 180 г/дм³ сірчаної кислоти і до 20 г/дм³ домішок заліза, нікелю. Сурми, вісмуту. Щільність струму коливається від 160 до 300 А/м². Благородні метали рівномірно розподілені в чорновій металевій міді. При розчиненні аноду вони можуть переходити в розчин. При цьому перехід платини і паладію не перевищує 0,5 %, родію – 1,7...2,5 %. Такі метали, як осмій, іридій і рутеній переходять в розчин в значних кількостях (відповідно 13, 15 та 67 %). Особливо великі втрати рутенію – до 67...70 %. Збільшення щільності струму на переході інших металів в розчин практично не позначаються (табл. 13.4).

Таблиця 13.4 – Розподіл (%) іридію, рутенію і осмію по продуктах електролізу міді залежно від щільності струму

Щільність струму, А/м ²	Іридій			Рутеній			Осмій		
	розчин	шлам	катод	розчин	шлам	катод	розчин	Шлам	катод
175	14	82	–	65	30	4	16	73	–
240	15	83	–	67	27	3	13	76	–
300	15	82	–	–	–	–	10	77	–

Вивчення розподілу (табл. 13.5) МПГ у продуктах очистки мідного електроліту показало, що основна маса іридію та рутенію (70...90 %), які перейшли в розчин, концентрується в маточному розчині, що вміщує, г/дм³: Ni – 25...30; Cu – 4,0...6,0; H₂SO₄ – 520...600; Ru – 0,006...0,009; Rh – 0,001...0,002; Ir – 0,0005...0,0008.

Таблиця 13.5 – Розподіл рутенію і іридію по продуктах очищення мідного електроліту

Продукт	Іридій, %	Рутеній, %
Мідь регенерації	–	5
Мідна губка	Не визначено	21
Нікелевий купорос	Не визначено	12
Матковий розчин	90	70

Цей розчин направляється в нікелеве виробництво, де платинові метали губляться без повернення. Іридій, рутеній і родій в таких розчинах знаходяться в вигляді сульфатних аквагідроксокомплексів, причому вони можуть утворювати як катіонні, так і аніонні комплекси. Виділення їх з таких розчинів звичайними методами екстракції, сорбції або осадження у вигляді трудно розчинних з'єднань не приводить до потрібних результатів. Тільки цементация більшого негативним металом, наприклад, нікелевим порошком при температурі вище 100 °С, дозволяє осадити ці метали сумісно з міддю. При цьому витрати порошку достатньо великі – до 29 кг на 1м³ розчину (табл. 13.6)

Таблиця 13.6 – Вплив витрати нікелевого порошку на повноту осадження платинових металів (температура 110 °С, тривалість 60 хвил.)

Витрата порошку, кг/м ³	Кінцевий вміст, мг/дм ³			Витягування, %		
	іридію	Родію	рутенію	іридію	родію	рутенію
5	0,68	0,7	5,7	–	46	36
15	Не виявлено	0,4	3,5	100	70	61
20	Не виявлено			100	100	100

Таким чином, електролітичне рафінування міді забезпечує високе витягування паладію, платини, родію, а використання операції цементации нікелевим порошком підвищує витягування рутенію, іридію і осмію.

13.2.3 Переробка шламів

При електролітичному рафінуванні міді і нікелю платинові метали концентруються в анодних шламах, де їх вміст залежно від складу початкових руд коливається в широких межах, від десятих частки до декількох відсотків. Зразковий склад шламів, які отримано при переробці порівняно багатих за платиновими металами концентратів, приведено в табл. 13.7.

Безпосередня переробка таких продуктів, що є бідними за вмістом благородних металів, але містять значні кількості кольорових металів, заліза і сірки, на афінажних підприємствах не проводиться. Тому анодні шлами заздалегідь збагачують різними піро- і гідрометалургійними методами з отриманням концентратів платинових ме-

талів. Основними фазовими складовими нікелевого шламу являються сульфіді міді і нікелю (α -Cu₂S, β -Cu₂S, Ni₃S₂, NiS), оксиди (NiO, CuO, Fe₂O₃, Fe₃O₄), ферити (NiFe₂O₄, CuFeO₂).

Таблиця 13.7 – Зразковий склад нікелевого і мідного анодних шламів (%)

Компонент	Нікелевий шлам	Мідний шлам	Компонент	Нікелевий шлам	Мідний шлам
Платина	0,8	0,7	Мідь	25,0 ... 30,0	20,0 ... 23,0
Паладій	2,0 ... 2,5	3,0 ... 3,5	Нікель	21,0 ... 24,0	26,0 ... 30,0
Родій	0,03 – 0,05	0,03 – 0,04	Залізо	7,0 – 9,0	1,0 – 2,0
Іридій	0,01	0,005 – 0,007	Селен	0,2 – 0,3	7,0 – 8,0
Рутеній	0,01 – 0,02	0,01	Телур	0,07 – 0,09	0,8 – 1,0
Осмій	0,005	0,003	Сірка	10,0 – 12,0	5,0 – 6,0
Золото	0,1	0,2	Кремнезем	1,2	5,0 – 6,0
Срібло	0,1 – 0,2	4,0 – 5,0			

При цьому у перший період розчинення анодів в шлам попадають сульфіді β – Cu₂S, Ni₃S₂, у другий період при підвищенні анодного потенціалу утворюються NiS і CuS. У мідному шламі нікель знаходиться у вигляді бунзеніту NiO, мідь – у вигляді оксиду Cu₂O, телур – у вигляді телуриду срібла типу гесиду Ag₂Te; зафіксована наявність селеніду срібла типу науманіту Ag₂Se. Висловлено припущення, що благородні метали в нікелевих анодах асоційовані з сульфідами і разом з ними випадають в шлам. Проте, за іншими даними, платина і паладій зустрічаються в шламах у вигляді вільних металів, не пов'язаних з сіркою, селеном и телуrom. Срібло представлено акантитом Ag₂S, науманітом і геситом.

За даними рентгеноструктурного аналізу, платинові метали знаходяться в нікелевому шламі в аморфному стані і зосереджуються (до 90 %) в найбільше тонких класах крупності. Дослідження анодних шламів за допомогою електронного мікрозонду показали можливість присутності в них силіцидів платинових металів. У мідному шламі частина паладію пов'язана з селеном у вигляді PdSe. Можна припустити також наявність селенідів платини, але основна частина платинових металів знаходиться в мідному шламі у вигляді твердого розчину з міддю. Більшість існуючих схем побудована на селективному розчиненні кольорових металів, що містяться в шламах. Благородні метали при цьому залишаються в нерозчиненому

залишку, який направляють на афінаж не виробництво. Розчин, що містить сульфати кольорових металів, йде в основне виробництво. У багатьох випадках для поліпшення розчинення кольорових металів шлами проходять попередню пірометалургійну підготовку (ви-
пал, зпикання, відновлюючу плавку і так далі). Принципова техно-
логічна схема, що використовується на комбінаті «Норильський ні-
кель» для отримання товарних концентратів МПГ, приведена на
рисунку 13.7.

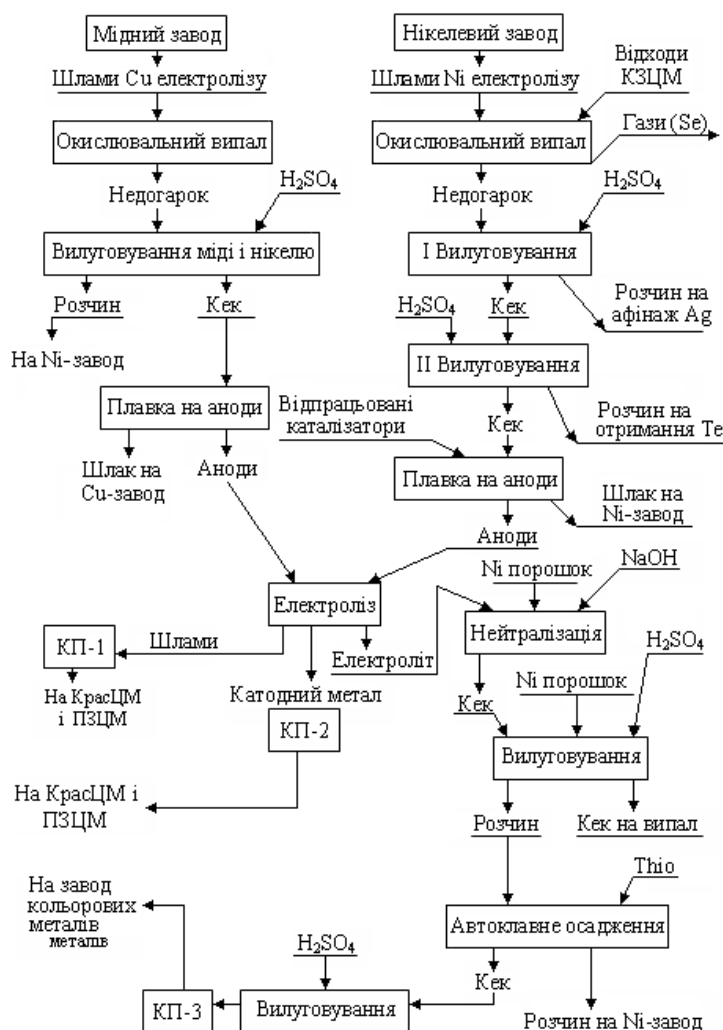


Рисунок 13.7 – Схема переробки шламів мідного і нікелевого електролізу

Як видно з розгляду схеми, випал шламів мідного і нікелевого електролізу проводять роздільно (використовують одноподові печі з гребками). До нікелевих шламів підрихтовують відходи афінажного заводу к Красноярську. В обох гілках технологічної схеми недогарки випалу обробляють сірчаноокислими розчинами для вилугування основної маси міді, срібла, заліза і нікелю. У нікелевої

гілці попутно отримують в товарному вигляді срібло, селен і телур. Мідні і нікелеві гілки з'єднуються на операції електролізу, продуктами якого є катодний метал у вигляді губки, шлами і електроліт. Шлами збагачені платиною і паладієм; у вигляді товарного концентрату КП1 їх відправляють на КрасЦМ і ПЗЦМ. У складі катодного металу (концентрат КП2) переважають мідь, срібло, родій і рутеній; у менших кількостях міститься платина і паладій. Іридій при електролізі концентрується в електроліті, а потім після проведення ряду операції (зокрема автоклавного осадження з використанням тіокарбаміду) – в концентраті КП3, який відправляли для афінажу на Єкатеринбурзький завод кольорових металів.

Вилужений огарок після сушки направляли на відновну плавку і відливання анодів. Плавку проводили в електропечі при температурі 1700 °С. Втрати благородних металів в цьому процесі незначні, оскільки вони поглинаються металевою фазою. Шлаки переробляли в збіднювальних електропечах, після чого шлаки, що містять не більше 20 г/т платинових металів, передавали в мідне або нікелеве виробництво. Аноди, що містять 7...11 % платинових металів, піддавали електролітичному розчиненню в сірчанокиислому електроліті. Аноди, що піддаються електролізу, є однофазними твердими розчинами кольорових і платинових металів. За наявності підвищеного вмісту срібла з твердого розчину випадає друга фаза, що містить срібло і мідь. Добавка міді до сплаву зменшує область розширення, а залізо збільшує цю область. У анодах, що містять менше 4,6 % Ag, друга фаза відсутня. Проте навіть при підвищеному вмісті срібла, наприклад 12,5%, сплав, що містить 27,5 % Cu, 8...1,5 % Fe, 6...10 % благородних металів і 39...42 % Ni, утворює однофазну систему.

Для відділення шлаків від мідної губки ванни обладнані тканинними анодними осередками. Анодний шлак містить до 70 % суми платинових металів і є першим товарним платиновим концентратом. Катодну мідну губку розчиняють в сірчаній кислоті, внаслідок чого мідь переходить в розчин, а залишок є другим товарним концентратом платинових металів. Нікелевий розчин після досягнення концентрації нікелю 100 г/дм³ виводять на операцію цементації платинових металів нікелевим порошком. При температурі

90...100 °C і витрати нікелевого порошку 10...15 г/дм³ осаджують родій і частину рутенію. Розчин направляють на витягування іридію і рутенію. Осад після витягування є третім платиновим концентратом. Розподіл платинових металів між трьома концентратами показано в табл. 13.8.

Таблиця 13.8 – Розподіл платинових металів між продуктами збагачення шламів (%)

Номер	Платина	Паладій	Родій	Рутеній	Іридій
1	95...96	95...96	10...12	12...16	12...14
2	3...6	3...6	77...80	77...80	2...5
3	–	–	1,5...2,5	1,5...2,5	63...67

Такий розподіл обумовлено тим, що при електролізі вторинних анодів платина, паладій випадають в шлам, а родій, рутеній і іридій в основному переходять в розчин. На катоді осідає 90 % від кількості родію, що перейшов в розчин, в розчині залишаються 25 % рутенію і 95 % іридію.

13.2.4 Застосування рідинної екстракції

Розчин первинних амінів в гасі було використано для відділення суми платинових металів від інших кольорових металів і від заліза екстракцією з розчинів після хлорування шламів мідного і нікелевого електролізу. Схема переробки шламів, яку показано на рис. 13.8, включає розчинення шламів шляхом хлорування газоподібним хлором в соляній кислоті (200 г/дм³) при 80 °C, екстракцію благородні металів з отриманого розчину (5 г/дм³ благородних і 90 г/дм³ кольорових металів) колектором АНП в гасі і виділення благородних металів з органічного розчину. Для витягування металів з органічної фази застосовували або водневе, або реекстракцію тіосеменовиною. Розроблена схема забезпечувала високе витягування благородних металів (особливо іридію, родію, рутенію) і чистоту концентрату.

Для афінажного виробництва доцільніше отримувати окремо платино-паладійовий концентрат, що містить іридій, родій, рутеній. Таке первинне "грубе" розділення можна здійснити з допомогою ЧАЗ, які не створюють з платиновими металами комплексів впро-

вадження. Виявлено, що при екстракції за допомогою ЧАЗ, у разі паладію, родію і рутенію в органічній фазі утворюються двоядерні комплекси, наприклад $(R_4N)_2Pd_2Cl_6$, а також визначено, що, використовуючи різні розчинники, можна збільшити коефіцієнт розділення більш ніж в 200 разів.

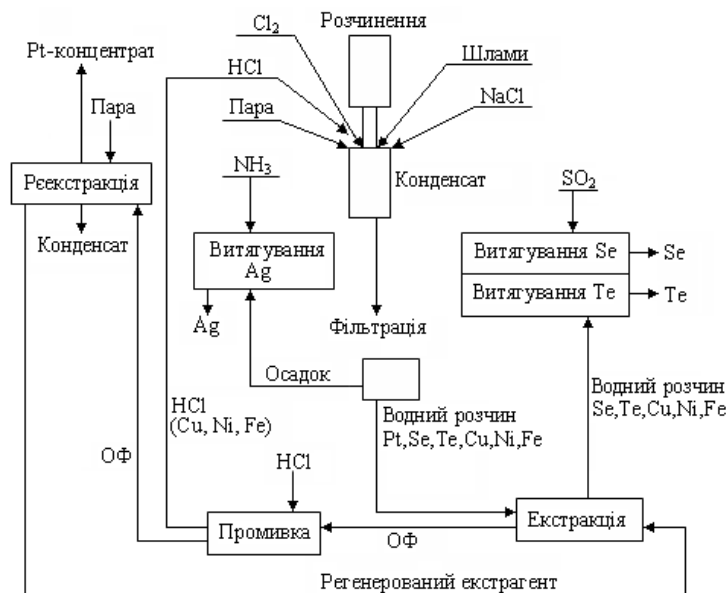


Рисунок 13.8 – Схема переробки мідних і нікелевих шламів із застосуванням екстракції амінами (Am)

Відділення платини і паладію від іридію, родію і рутенію випробувано на укрупненій установці по переробці шламів. Розчини отримані в результаті хлорування нікелевого шламу. Екстрагентом служив бензилметилоктадециламонію хлорид, розчинений в жирному спирті фракції C7-C9. Концентрація екстрагенту $0,8 \text{ моль/дм}^3$; співвідношення водної і органічної фаз 6:1. У початковому розчині містилося, мг/дм^3 : Pd – 1550; Pt – 570; Ir – 4,0; Rh – 28,0; Ru – 15,7. У рафінаді залишилось, мг/дм^3 : Pd – 1,5; Pt – 0,9; Ir – 3,5; Rh – 24,8; Ru – 10,6. Таким чином, основні кількості платини і паладію були відокремлені від іридію, родію і рутенію. Екстракція первинними амінами використовувалася на «Норильському нікелю» в промисловому масштабі для витягування іридію з сульфатних розчинів, які отримано при електролізі вторинних анодів. Спосіб засновано на руйнуванні гідратованих сульфатних комплексів іридію і отриманні іонів $IrCl_6^{2-}$, що екстрагуються. Це досягається хлоруванням розчину перед екстракцією. Схема витягування іридію показано на рис.

13.9. Кислий розчин нейтралізують содою до рН=1, хлорують для перекладу заліза в тривалентний стан і направляють на витягування заліза нікелевим "милом". Очищений розчин знову хлорують і подають в шестиступневий екстрактор. В результаті екстракції в органічну фазу переходить більше 90 % Іг. Після розшарування водну фазу направляють в цех електролізу нікелю, а органічна здійснює декілька повторних оборотів для насичення іридієм. На комбінаті «Норильський нікель» використовувався також процес відновлення іридію воднем безпосередньо з органічної фази.

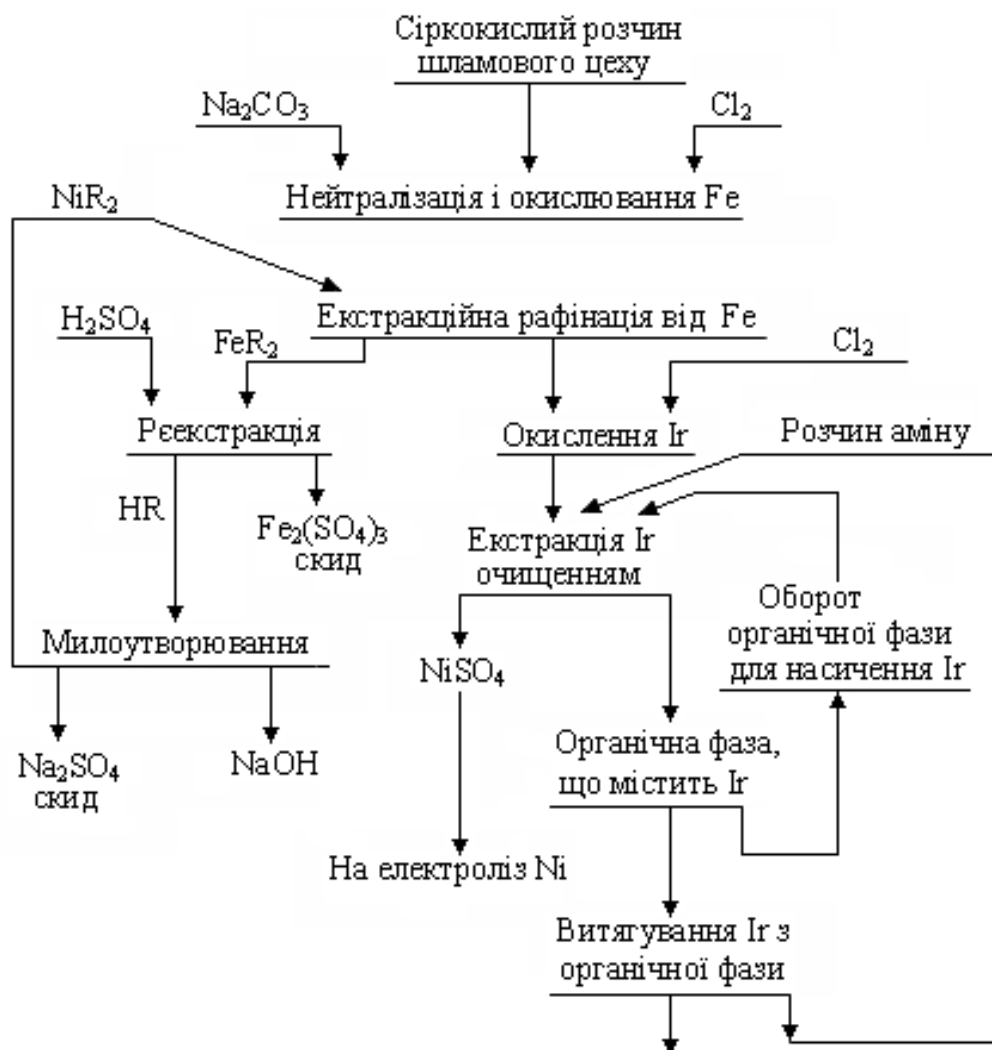


Рисунок 13.9 – Схема витягування іридію з сульфатних розчинів

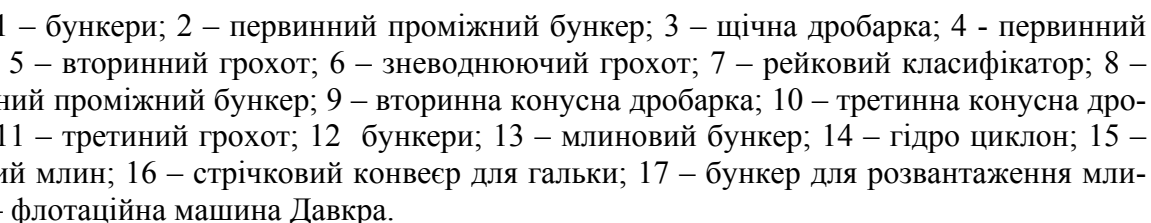
Доведено, що екстракція амінами може бути застосована для прямого виділення іридію з "свіжих" сульфатних розчинів, в яких початковою хімічною формою знаходження металу є комплекси, які не гідролізовано.

13.3 Практика інших зарубіжних заводів

13.3.1 Підготовчі і збагачувальні операції

В ПАР (основний виробник МПГ за кордоном) прийнята схема збагачення, що включає цикл дроблення-подрібнення і збагачувальні операції – гравітацію і флотацію. Отримані концентрати направляють на плавку. Спочатку при розробці верхніх (окислених) ділянок родовищ МПГ в ПАР як основну збагачувальну операцію використовували гравітацію; в даний час у міру поглиблення зони здобичі МПГ використовують методи флотації. При витягуванні МПГ дроблення зазвичай здійснюють в дві або три стадії в замкнутому або відкритому циклі. На підприємстві «Рустенбург Платинум Майнз» (ПАР) другу стадію дроблення попереджує видалення частинок флотації мокрим грохоченням. Цей матеріал обробляють в окремому циклі флотації. Широкий діапазон щільності мінералів в рудах МПГ (від $2,7 \text{ г/см}^3$ – для тальку, до $16...17 \text{ г/см}^3$ – для фероплатини) обумовлює складність організації процесів подрібнення і класифікації. В даний час в ПАР, як правило, проводять двохстадійне подрібнення руд, що містять МПГ, з використанням кульових млинів у відкритому (на першій стадії) і в закритому (на другій стадії) циклах. Процес класифікації в гідроциклонах, який у ряді випадків використовується в ПАР, не забезпечує розділення дрібних частинок мінералів високої щільності і крупних частинок малої щільності. Для виділення щільніших частинок флотації з подрібненого матеріалу перед класифікацією в даний час в циклі подрібнення використовують концентраційні столи або машини флотації. Типова схема подрібнення, прийнята на збагачувальних фабриках ПАР, що переробляють руди МПГ, приведена на рис. 13.10.

Руди родовища UG-2, що містять МПГ, не переробляють в режимі самоподрібнення, оскільки за своєю природою вони не утворюють достатньої кількості гальки. Разом з тим показано, що до 2 % руди UG-2 можна підшихтовувати в млини самоподрібнення для руд рифу Меренського. За звичний цикл рудопідготовки при переробці руди UG-2 включає дроблення в стержньових і кулькових млинах.



Продукт млинів класифікується в гідроциклонах. В циклі подрібнення при переробці руд рифу Меренського нижній продукт гідроциклону збагачено МПГ, які таким чином попадають в циркуляційне навантаження. Це може привести до переподрібнення мінералів, що містять МПГ, і до їх втрати на подальших стадіях переробки. Відповідно з цим, МПГ у вигляді гравітаційного концентрату виводять з замкнутого циклу подрібнення руд рифу Меренського за допомогою шлюзів, покритих кордероєм, та наступної доводки на столах. Недостатком шлюзів з м'яким покриттям є використання ручної праці і перехід в концентрат хроміту, що ускладнює подальший процес плавки концентрату. Тому за наявності в рудах МПГ значної кількості хроміту (руда UG-2) використовують флотацію. Другим ускладненням, перешкоджаючим використанню гравітаційних способів збагачення при переробці руди UG-2 є необхідність їх тонкого подрібнення для визволення мінералів благородних металів (це різко знижує показники гравітаційного розподілення).

При збагаченні руд, що містять МПГ, основні ускладнення визначаються непостійністю мінерального складу руд, як за глибиною родовищ, так і за їх площах. Визначено, що руди рифу Меренського і рифу UG-2 розрізняються по щільності, яка складає 3,2 т/м³ і 4,2 т/м³, відповідно. Це пояснюється наявністю в більше глибоко лежачих рудах рифу UG-2 значних (60...90 %) кількостей хроміту, в якому відношення хрому до заліза складає приблизно 1,35. Проведено порівняння властивостей руд, що містять МПГ, до родовищ рифу Меренського і рифу UG-2 з метою з'ясування впливу мінерального складу на показники флотації. Зокрема визначено, що відносний вміст мінералів платинових металів у вказаних родовищ істотно розрізняється (табл. 13.9).

Таблиця 13.9 Вміст мінералів платинової групи в рудах рифу Меренського і UG-2 (%)

Мінерал	Риф Меренського (копальня «Маріана»)	Риф UG – 2 (копальня «Аток»)
Куприт PTS	10	25
Брегит (Pt, Pd Ni)S	7	60
Лаурит RuS ₂	1	5
Сперріліт PtAs ₂	50	2
Фероплатина	6	2
Мончеїт Pt(Te,Bi)	13	5
Котульскит (Pt,Pd) (Te,Bi)	8	-
Інші	5	1

Примітка. Всього визначалося 20 мінералів.

Відмічено, що природні сплави платинових металів, зокрема фероплатина, не піддаються збагаченню флотацією. Вміст платинових металів в рудних фракціях різних класів крупності для вказаних родовищ ПАР також розрізняється істотно (табл. 13.10).

Таблиця 13.10 – Розподіл платинових металів в рудах родовищ рифу Меренського і UG-2 (%)

Крупність матеріалу, мм	Руда рифу Меренського		Руда рифу UG-2	
	Кумулятивна маса руди	Кумулятивний вміст МПГ	Кумулятивна маса руди	Кумулятивний вміст МПГ
–12,5 + 1,7	36,5	35,3	65,3	62,7
–1,7 + 0,074	3,0	5,0	41,8	32,8
–0,074	1,5	2,0	6,9	13,9

З таблиці виходить, що розподіл платинових металів в тонких класах руди родовища UG-2 істотно вище, ніж розподіл по масі. Це указує на те, що мінерали МПГ в руді UG-2 при тонкому подрібненні легше звільняються від зв'язку з рудою унаслідок її більшої рихлості. Здатність до флотації руд обох родовищ падає при зменшенні крупності матеріалу. Це не створює проблем при переробці руд родовища рифу Меренського, оскільки вони містять відносно малі кількості тонких класів. Інше положення склалося при освоєнні родовища UG-2. У тал. 13.11 приведені порівняльні дані для руд двох родовищ, що переробляються за технологією, яка включає дроблення, подрібнення і флотацію в стандартних умовах.

Таблиця 13.11 Витягування МПГ флотацією з руд рифу Меренського і рифу UG-2

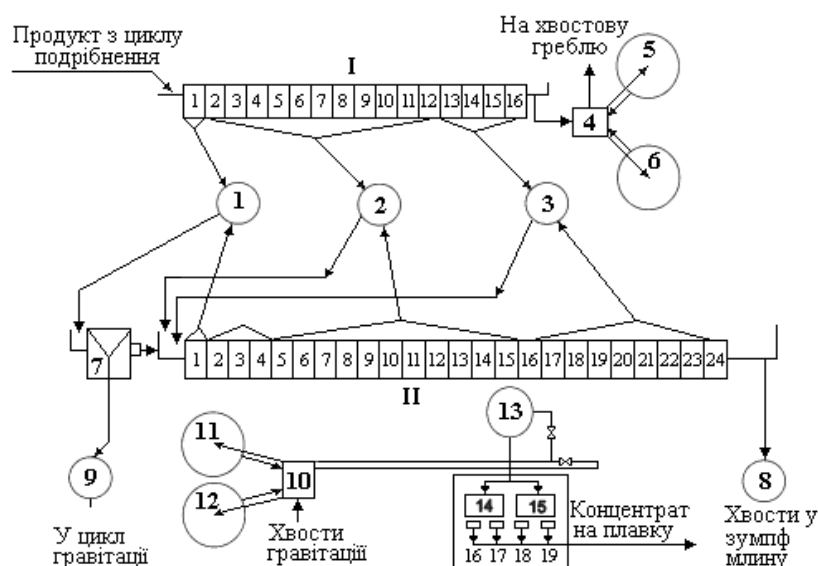
Крупність матеріалу, мм	Руда рифу Меренського			Руда рифу UG - 2		
	Розподіл МПГ, %	Витягування з даного класу, %	Внесок в загальне витягування, %	Розподіл МПГ, %	Витягування з даного класу, %	Внесок в загальне витягування, %
+12,5	64,7	84,7...54,8	54,8...37,3	37,3...73,7	73,7...27,5	27,5
-12,5 +1,7	30,3	80,8...24,5	24,5...29,9	29,9...69,1	69,1...20,7	20,7
-1,7	5,0	76,1	3,8	32,8	66,6	21,8

Дані табл. 13.11 показують, що загальне витягування МПГ флотацією у разі руд рифу UG-2 (70,0 %) істотно нижче, ніж при переробці руд рифу Меренського (83,1 %). Це пояснюється наявністю істотних кількостей МПГ в тонких класах руди рифу UG-2. На основі цих даних зроблено вивід про доцільність подрібнення руд цього родовища за допомогою підземних вибухів і таких операцій транспортування, які приводять до мінімального утворення тонких класів. В даний час витягування МПГ флотацією при переробці руд рифу UG-2 досягає 80 %. При здійсненні збагачення флотацією руд рифу UG-2 контролюють вміст в концентраті оксиду хрому (яке не повинне перевищувати 3 %) за допомогою трьохстадійної перечисної флотації. У разі наявності в рудах обох родовищ значних кількостей тальку використовують силікатні депресори. Хімічний склад концентратів флотації, що отримано на фабриках ПАР, приведено в табл. 13.12

Таблиця 13.12 Хімічний склад концентратів флотації

Джерело отримання концентратів	Вихід концентрату (мас)	Вміст в концентраті, %				
		МППГ, г/т	Ni	Cu	S	Cr ₂ O ₃
Руда рифу Меренського	2,5	100...250	3,2	2,1	9,0	0,3
Руда рифу UG - 2	1,3	30...600	1,7	0,3	3,6	2,9

З даних таблиці витікає, що концентрати, які отримано збагаченням флотацією руд рифу UG – 2, багатші при меншому об'ємі, що позитивно позначається при подальших пірометалургійних операціях. При отриманні МППГ в ПАР звичайна схема включає основну і перечистну операції флотації (рис. 13.11).



I – перша стадія флотації (1...12 – камери попередньої флотації; 13...16 – камери перечистої флотації); II – друга стадія флотації (1...4 – камери "чистої" флотації; 5...16 – камери попередньої флотації; 17...24 – камери перечистої флотації);

1 – зумпф для концентрату; 2 – зумпф для промпродукту; 3 – зумпф для перечистного концентрату; 4 – збірники для хвостів; 5,6 – згущувачі для хвостів; ? – перечистка флотомашини Менвела; 8 – збірники для хвостів другої стадії флотації; 9 – зумпф для кінцевого концентрату; 10 – приймальний збірник хвостів гравітаційної концентрації; 11,12 – згущувачі; 13 – агітатор; 14,15 – фільтри; 16...19 – збірники кеку.

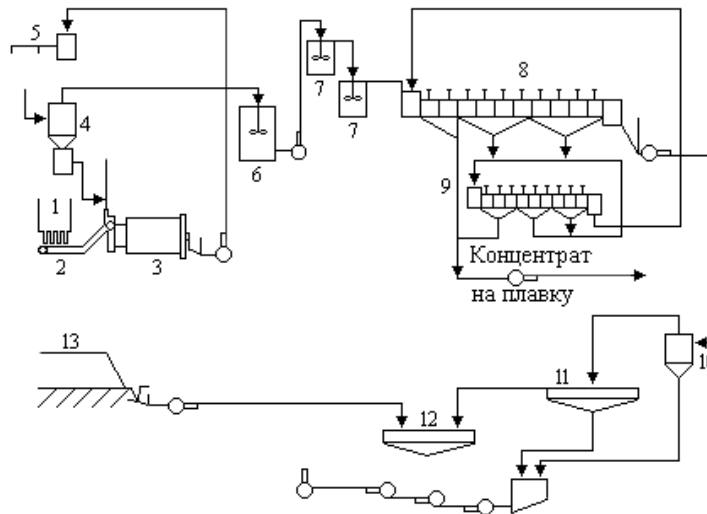
Рисунок 13.11 – Схема ланцюга апаратів відділень флотації і фільтрації

На підприємстві фірми «Рустенбург Платинум Майнз» з концентрату флотації витягують МППГ на столах Джеймса, хвости гравітації піддають трьохразовій флотації з подальшою обробкою концентратів на столах. Необхідний час флотації багато в чому визначається характером мінерального складу ради. Основними мінералами в рудах ПАР, з якими асоційовано МППГ, є халькопірит, пентландит, піротин і продукти їх метаморфізму. З них погано флотує

піротин, що обумовлює збільшення часу флотації. Флотуємість піротину різко зростає при збільшенні кислотності пульпи, що підтверджено випробуваннями для руд МПГ рифу Меренського і області Стіллуотер(США). Ця технологія поки не використовується в промисловому масштабі і флотацію проводять при природному значенні рН (7...9). Як реагенти флотації при отриманні концентратів МПГ в ПАР зазвичай використовують сульфат міді (активатор), ксантогенат або його суміш з дитіофосфатом (збирач). До недавнього часу як піноутворювач найчастіше використовували крезолову кислоту або її суміш із спиртами, зараз спостерігається тенденція до заміни цього реагенту іншими піноутворювачами, технологічнійшими і стабільнішими по складу. Оскільки руди, що містять МПГ, мають лускову будову, у якості депресорів при флотації зазвичай використовують колоїдні розчини на основі декстрину, крохмалю, природного і штучного клею.

З чотирьох копалень фірми «Імпала платинум» руда, що містить МПГ, поступає в залізничних вагонетках з донним розвантаженням на центральну збагачувальну фабрику, де в декілька стадій проводиться подрібнення руди до ступеня, необхідного для флотації. Концентрат флотації містить нікель і мідь у складі основних мінеральних компонентів, з якими асоційовані платина, золото, срібло, а також паладій, родій, рутеній, іридій і від 60 до 70 % неметалічних компонентів. Середній вміст платиноїдів в руді складає 53 г/т. Крім того, в руді міститься в середньому, %: Ni – 0,2; Cu – 0,14; Cr – 0,25 і деяка кількість Au і Ag. На фабриці встановлено 16 барабанних млинів діаметром 4,3 м і завдовжки 4,9 м, що працюють в режимі напівсамоподрібнення. Для збільшення продуктивності фабрики недавно встановлено ще 3 млини. Млини працюють в замкнутому циклі з гідроциклонами, злив яких подається на кондиціонування, а потім на флотацію (рис. 13.12). Кожен млин має свій цикл флотації, що складається з 10 камер об'ємом 8,5 м³ основної флотації і 12 камер - з 0,85 м³ в яких проводяться перечістні операції. При флотації, яка проводиться в звичайному для сульфідів режимі, МПГ об'єднуються з сульфідами інших металів в один бідний концентрат флотації. Концентрат з вологістю 70 % згущується, а потім подається в установку, де сушиться в зваженому стані до во-

логості 7 %, а потім прямує на металургійну переробку. Хвости флотації згущуються в гідроциклонах, злив яких прямує в згущувач. Піски гідроциклонів і згущувача поступають в хвостосховище. Злив згущувача і освітлена вода хвостосховища збираються в резервуар освітленої води.



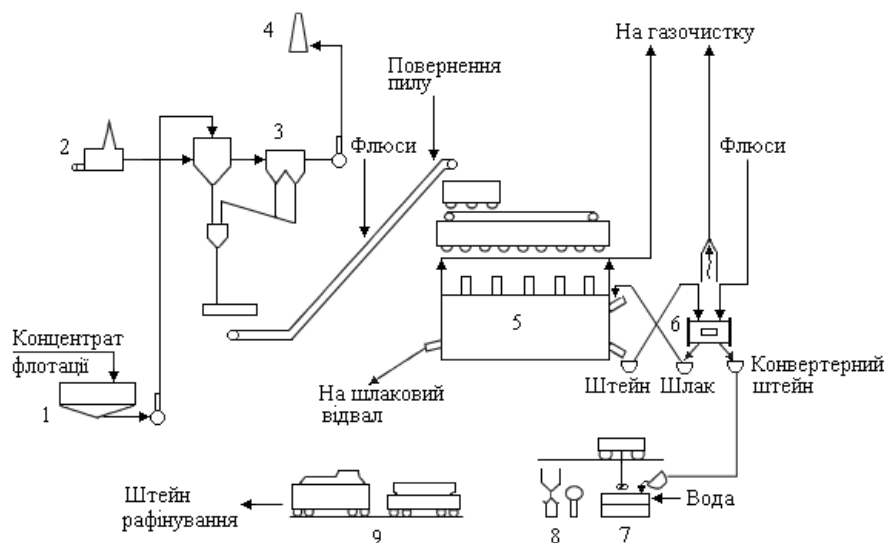
1 – приймальний бункер; 2 – стрічковий конвеєр; 3 – млин; 4 – гідроциклон 500мм; 5 - циркуляційне навантаження; 6 – чан-мутилка; 7 – кондиціонери; 8 – флотомашини основної флотації; 9 – флотомашини перемісної флотації; 10 - хвостовий гідроциклон; 11 – згущувач; 12 – резервуар для води; 13 – хвостова гребля.

Рисунок 13.12 – Збагачувальний цикл центральної фабрики компанії «Імпала Платинум» (ПАР)

13.3.2 Переробка концентратів, що містять МПГ

Руди родовищ ПАР, що містять платинові метали, не можуть перероблятися по схемі подрібнення – пряме вилуговування. Переробка таких руд включає попередню концентрацію благородних металів, плавку концентрату флотації і видалення металів–домішок до операцій розділення і очищення МПГ (рис.13.13). Іноді концентрати флотації вологістю до 70 % перед надходженням на плавку частково зневоднюють за допомогою згущування, фільтрації і висушування до вмісту води 5 %. Проте частіше концентрат гранулюють або сушать розпилюванням, що зменшує втрати з пилом і створює пористе завантаження, через яке можуть легко віддалятися реакційні гази, що утворюються при розкладанні сульфідів. На відміну від інших підприємств ПАР, на заводі компанії «Імпала Пла-

тинум Лімітед» не брикетують концентрат перед завантаженням в піч. Замість цього висушений концентрат знов змішують з деякою кількістю пульпи, доводячи вміст вологи до 7 %, після чого завантажують в бункери печей. Перед плавкою концентрат флюсують вапняком. Концентрати родовищ рифу Меренського плавлять в електродугових печах прямокутної форми, що мають шість електродів діаметром 90 або 115см. Які розташовано в лінію. Потужність печей досягає 19,5 МВт, температура досягає 1500 °С, продуктивність 420 т сухого концентрату на добу.



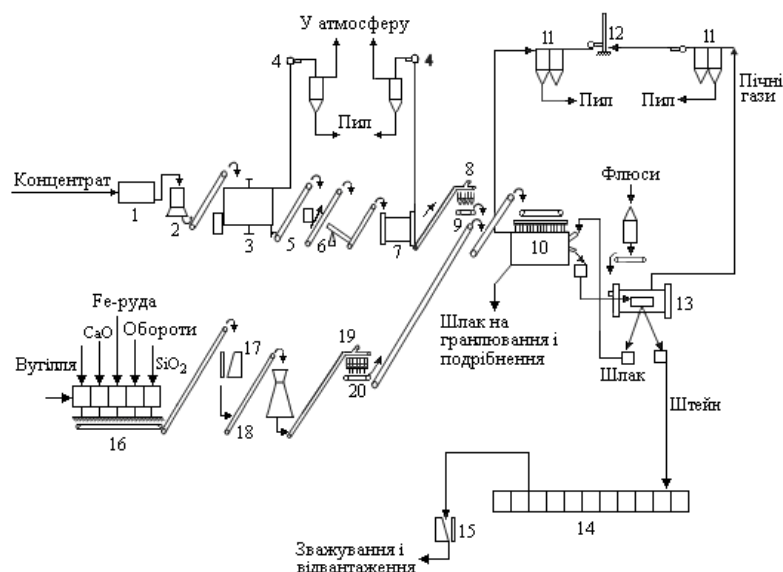
1 – згущувач; 2 – піч; 3 – сушилка розпилюючого типу; 4 – витяжна труба; 5 – електрична піч; 6 – конвертер; 7 – гранулятор штейну; 8 – затарювання і зважування; 9 – відправка штейну на рафінування електролізом.

Рисунок 13.13 – Переробка концентратів флотації, що містять МПГ

Технологічна схема переробки концентрату флотації на заводі фірми «Растенбург Платинум Майнз» (рис. 13.14) включає:

- сушку концентрату з 21 до 7 % вологи в сушарці, яка має ряд подів, що обертаються, з нерухомими гребками і опалювальній газами від спалювання вугілля в топці, об'єм і температура яких регулюється автоматично;
- подрібнення висушеного концентрату на дезінтеграторі;
- окомкування концентрату на тарільчатому грануляторі з отриманням окатишів діаметром 1,5 см і вологістю 10 %;
- сушку окатишів до 2 % вологості в трубчастій печі, що обертається і опалюється мазутом;
- плавку окатишів в суміші з вапняком і оборотними матеріалами в електропечі потужністю 19,5 МВт;
- конвертування штейну в 40-т конвертері діаметром 3,05м і завдовжки 6,1м, що має 28 фурм;
- охолодження і дроблення файнштейну.

Конвертерний шлак переробляють в електропечі; пічний шлак, що містить 0,54 г/т суми платинових металів, гранулюють і для додаткового витягування платиноїдів піддають флотації.



1 – бункер для концентрату; 2 – живильник; 3 – сушарка Бюттнера; 4 – скрубери; 5 – дезінтегратор; 6 – дисковий гранулятор; 7 – обпалювальна піч, що обертається; 8 – бункер для окатишів; 9 – ваги; 10 – електропіч; 11 – сухі електрофільтри; 12 – витяжна труба; 13 – конвертер; 14 – виливниці; 15 – щічна дробарка; 16 – ділянка зберігання флюсів; 17 – щічна дробарка; 18 – конусна дробарка; 19 – бункер для флюсів; 20 – ваги.

Рисунок 13.14 – Схема переробки концентратів флотації на заводі фірми «Растенбург Платинум Майнз» (ПАР)

Файнштейн відправляють на рафінування. Склад сировини, що переробляється на заводі, а також продуктів плавки представлено в табл. 13.13.

Таблиця 13.13 Хімічний склад руди, концентрату і продуктів плавки і конвертування на заводах ПАР (%)

Продукт	Ni	Cu	Fe	S	FeO	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Pt, г/т
Завод компанії «Растенбург Платинум Майнз»										
Концентрат (окатиші)	3,5..4	2...2,3	15,0	8,5...10	–	3	15	6	39	110...150
Штейн	16...18	9...11	38...42	26...28	–	–	–	–	–	500...600
Шлак електропечі	0,10	0,06	–	0,27	20	15	16	6	41	0,54
Файнштейн	46...48	27...28	1...2	20...21	–	–	–	–	–	100...200
Завод компанії «Імпала Платинум»										
Руда	0,19	0,11	–	–	–	–	–	–	–	4,1
Концентрат	2,7 (4,7)	1,6 (2,6)	17 (15,5)	7 (11)	–	2 (3)	18 (16)	3 (6)	42 (38)	66 (150)
Штейн	13 (15,8)	8 (8,9)	48 (41)	30 (28)	–	–	–	–	–	300
Шлак електропечі	0,11 (0,12)	0,08 (0,07)	–	47 (47)	23 (16,5)	8 (5)	18 (18)	3 (6,5)	47 (47)	0,29
Файнштейн	49	29	0,5	19	–	–	–	–	0,2	1250

Печі обладнані відстійною зоною, яку розташовано між останнім електродом і шлаковим випуском. Відносна щільність штейну 5,3, шлаку – 2,7 г/см³. Гази, що відходять з електропечі, проходять газохід (з виділенням грубого пилу), електрофільтр і викидаються в атмосферу. Пил з газоходу і електрофільтру вивантажують в жолоби, звідки змиваються струменем води і перекачують у вигляді пульпи в згущувач. Після згущування пульпу фільтрують і кек додають до концентрату флотації, що йде на переробку. Наскрізне витягування металів при електроплавці: платиноїди – 99 %, нікель – 97 %, мідь – 96 %. Штейн, що містить до 45 % заліза, в розплавленому стані транспортують в конвертер, де утворюється фаялитовий шлак, що містить значні кількості МПГ у вигляді корольків штейну. Внаслідок цього шлак повертають в електродугову піч. Переробка концентрату флотації на підприємстві компанії «Імпала Платинум» включає:

- сушку концентрату в печі (діаметр 1,8 м, довжина 12,2 м), що обертається, і в розпилюючій печі для зниження вмісту вологи з 14 до 8 % (хімічний склад концентрату і продуктів плавки приведені в табл. 13.13);

- плавку концентратів в суміші з вапняком, пилом і оборотами в електропечі потужністю 7,6 МВт;

- конвертування штейну в конвертері діаметром 3,05...4,5м до зниження вмісту заліза менше 1%;

- охолодження і гранулювання фінштейну.

Конвертерний шлак переробляють в електропечі, а фінштейн відправляють на рафінування на завод в Спрінгс (ПАР). На підприємстві «Імпала Платинум» з чотирьох конвертерів в роботі знаходиться два, тоді як на двох інших міняють футеровку (термін служби 6...7 тижнів). Після конвертування вміст заліза в штейні знижується до 0,8...1,0 %, в результаті отримують продукт із вмістом, %: Ni – 15; Cu – 28; МПГ – 0,1. Продукт гранулюють, упаковують в контейнери партіями по 2т і відправляють на афінаж.

Фаялітовий шлак при повторній плавці надає позитивну дію унаслідок того, що у нього температура ліквідуса нижча, ніж у шлаку, що утворюється в "штейновій" печі. Проте конвертерний шлак містить деяку кількість магнетиту, який утворюється на початку процесу дуття, коли конвертер ще "холодний". Цей магнетит може виділятися з розплаву і осідати на футеровці печі, істотно

зменшуючи з часом її робочий об'єм. Аналіз цих настилеподібних осадів показав наявність в них також оксидів хрому, в основному хроміту. Встановлено, що джерелами появи хрому в осадах є його наявність у флотоконцентрах і у вогнетривкій хромомагнезитовій кладці конвертеру. Відповідно до цього зроблено висновок, що плавка концентрату, який отримано з руд родовища UG-2 і має вищий вміст оксиду хрому, в безперервному режимі неможлива. Порівняння вмісту оксидів в концентрах двох типів (табл. 13.14) показало, що у разі концентрату з руди UG – 2 для досягнення в'язкості шлаку, якої достатньо для його відділення від штейну, необхідні вища температура і кількість флюсу.

Таблиця 13.14 Вміст оксидів в концентрах родовищ рифу Меренського і рифу UG-2 (%)

Родовища	Концентрат					
	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Cr ₂ O ₃
Риф Меренського	2,2	18,2	41,4	1,6	22,3	0,3
Риф UG-2	2,4	21,0	44,0	5,0	12,6	2,9

Експерименти пілотного масштабу, проведені з виконанням однофазної дугової печі потужністю 200 кВт, показали, що задовільний ступінь коалесценції штейнових корольків може бути досягнуто при підвищенні температури процесу і електродної щільності струму (це збільшує турбулізацію розплаву). Відповідно до цього визначено, що для плавки концентрату UG-2 найбільше придатна циліндрична електрична піч з трьома графітовими електродами. Відсутність відстійної зони в цій печі приводить до збільшення вмісту МПГ в шлаках до 2,5...3,5 г/т, тому шлак необхідно гранулювати і повертати в цикл флотації. Настилеутворювання на футеровці печі за рахунок хроміту можна зменшити підшихтовуванням деякої кількості концентрату рифу Меренського. Оскільки вказані прямокутні і циліндричні печі експлуатуються без утворення гарнісажу, для зменшення зносу футеровки шлак плавки концентрату UG-2 повинен мати високу основність для кращого сполучення з основною кладкою. Аналіз заводських шлаків, що характеризує їх основність – відношення (CaO+MgO):SiO₂, приведено в табл. 13.15.

Таблиця 13.15 – Вміст оксидів (%) і основність шлаків

Шлаки плавки концентратів	CaO	MgO	SiO ₂	FeO	Cr ₂ O ₃	Основність, %
Риф Меренського	15	15	41	20	–	0,73
Риф UG-2	8	18	47	23	–	0,55
Риф UG-2 (завод ВУ)	16	20	43	14	1,5	0,83

При проведенні пілотних випробувань на циліндричній печі потужністю 200 кВт також вставлено, що питома витрата енергії при плавці концентрату рифу Меренського склала 896 кВт·ч/т, а концентрату UG-2 – 1088 кВт·ч/т. У разі переробки концентрату рифу Меренського в прямокутній шестиелектродній печі в безперервному режимі температуру шлаку підтримували на рівні 1613...1623 °С, а штейну – на рівні 1423...1518 °С. У разі плавки концентрату UG-2 ці показники істотно вище: для шлаку – 1743...1753 °С і для штейну – 1573 °С.

Повільне охолодження продукту в конвертері штейну приводило до відділення і кристалізації нікелевої фази, яка діяла як колектор благородних металів. Це явище використано для концентрації більшої частини МПГ до проведення операції видалення кольорових металів. Охолоджений штейн дроблять і подрібнюють, після чого нікелеву фазу відокремлюють магнітною сепарацією. Подальше селективне вилуговування сульфідів нікелю і інших металів дало можливість отримати якісний концентрат (50 % МПГ), що направляється на афінаж. Для штейнів, що утворюються при плавці концентрату Меренського, вихід магнітної нікелевої фракції склав 12 % (мас.) при витягуванні МПГ в магнітний концентрат понад 95 %. При магнітній сепарації штейну, який отримано при плавці концентрату UG-2, вихід концентрату склав 10 %, проте витягування МПГ не перевищувало 50 %. Змішування штейнів двох типів перед конвертацією дозволило перевести в нікелеву фазу від 90 до 95 % МПГ, проте маса цієї фази збільшилася до 25 %. Штейн після конвертування (або немагнітна фракція після виділення нікелевої фази) поступає на операцію очищення від кольорових металів. Файнштейн має зразковий склад, %: Ni – 50; Cu – 28; Fe – 1...2; S – 21; МПГ 1500...2000 г/т.

Фірма «Йоганнесбург Консолідейтед Інвестмент Ко» (ПАР) розробила процес плавки концентрату з високим вмістом хрому. Даний спосіб полягає в плавці у присутності вуглецевого відновника, в результаті отримують шлакову і штейнові фази, а також феро-нікелевий сплав, що містить МПГ. Є повідомлення про використання в тих же цілях плазмової технології.

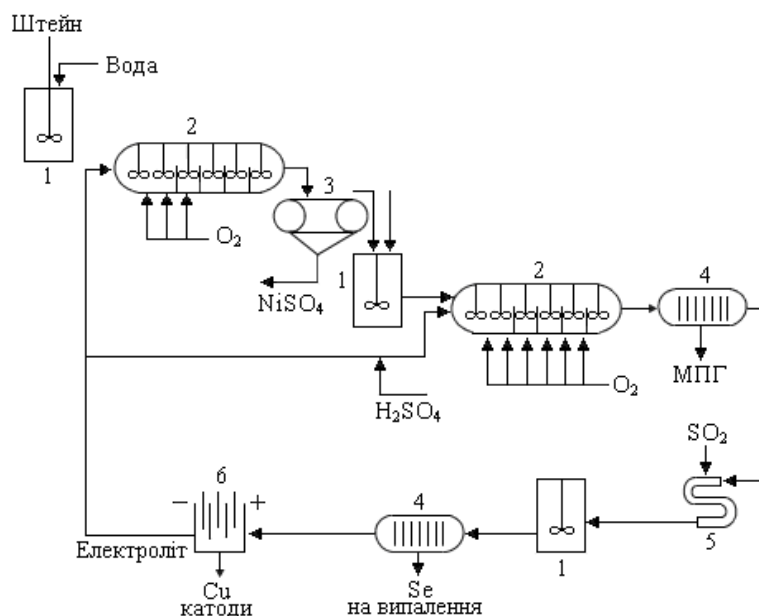
Традиційним методом виділення міді і нікелю з фінштейну, що містить МПГ, який використовується в ПАР, є плавка з сульфідом натрію (процес "Орфорд"). Сульфід міді і нікелю в цьому випадку утворюють самостійні фази і можуть бути розділені ліквідацією. Після розділення фаз сульфід міді конвертують до чорної міді, плавлять її на аноди і проводять електроліз, отримуючи катодну мідь і анодний шлам – концентрат МПГ. Нікелеву сульфідну фазу, що містить велику частину МПГ, подрібнюють, опалюють, відновлюють до металу і направляють на електролітичне рафінування нікелю. Отримувані при електролізі нікелю і міді шлами змішують, опалюють і обробляють сірчаною кислотою для видалення металів – домішок; кек вилуговування направляють в афінаж на виробництво. Цей концентрат містить до 65 % МПГ, його частково переробляють у Великій Британії на заводах компанії «Джонсон Метью» і частково на заводі «Ваствілл» (ПАР), що належить компаніям «Джонсон Метью» і «Рустенбург Платинум».

Компанії «Рустенбург Платинум Майнз» і «Метью Рустенбург Ріфайнере» експлуатують підприємство по переробці конвертерного продукту способом, який розроблено Фімою «Джонсон Метью» (Велика Британія). За даним способом швидкість охолодження конвертерного продукту контролюється з початку до завершення кристалізації з утворенням двох фаз: немагнітної і магнітної, такою, що містить основну кількість МПГ. Фази розділюють магнітною сепарацією, потім кожен обробляють окремо. Немагнітну фракцію піддають двостадійному кислотному вилуговуванню в умовах надмірного тиску повітря (рис. 13.15). Первинна обробка полягає в окислювальному вилуговуванні сірчаною кислотою. Умови вилуговування контролюють так, щоб отримати максимум розчинення нікелю при сповільненому розчиненні міді. Перед витягуванням нікелю електролізом розчин піддають очищенню від міді, заліза, сви-

нцю і кобальту. Виділений з розчину кобальт очищають і отримують кристали сульфату. Кек первинного вилуговування змішують з відпрацьованим електролітом мідного електролізу. Розчин після очищення від селену поступає на електроліз для витягування міді.

Магнітний концентрат вилуговують в три стадії, умови вилуговування контролюють для мінімізації розчинення МПГ. Після фільтрації кек поступає на афінаж для виділення індивідуальних МПГ. Фільтрат сполучають з розчином після вилуговування немагнітної фракції для витягування кольорових металів. Для видалення домішок металів з штейнів, кеків гідрометалургійних операцій і інших продуктів, що містять МПГ, використовують методи, які розроблено фірмами «Шерріт Гордон» і «Фолкенбрідж» (Канада).

При здійсненні процесу «Шерріт Гордон» проводять окислювальне автоклавне вилуговування подрібненого штейну в декілька стадій; в результаті утворюються розчини, збагачені нікелем і міддю, і кек, що містить благородні метали. На першому етапі за допомогою сірчаної кислоти помірної концентрації прагнуть перевести в розчин якомога більше нікелю і якомога менше міді. Розчин, що збагачено нікелем, очищають, облягаючи мідь гідросульфідом натрію, а залізо – аміаком і повітрям.



1 – агітатори; 2 – автоклави 3 – фільтр; 4 – фільтрпреси; 5 – реактор лінійного типу; 6 – електролізер.

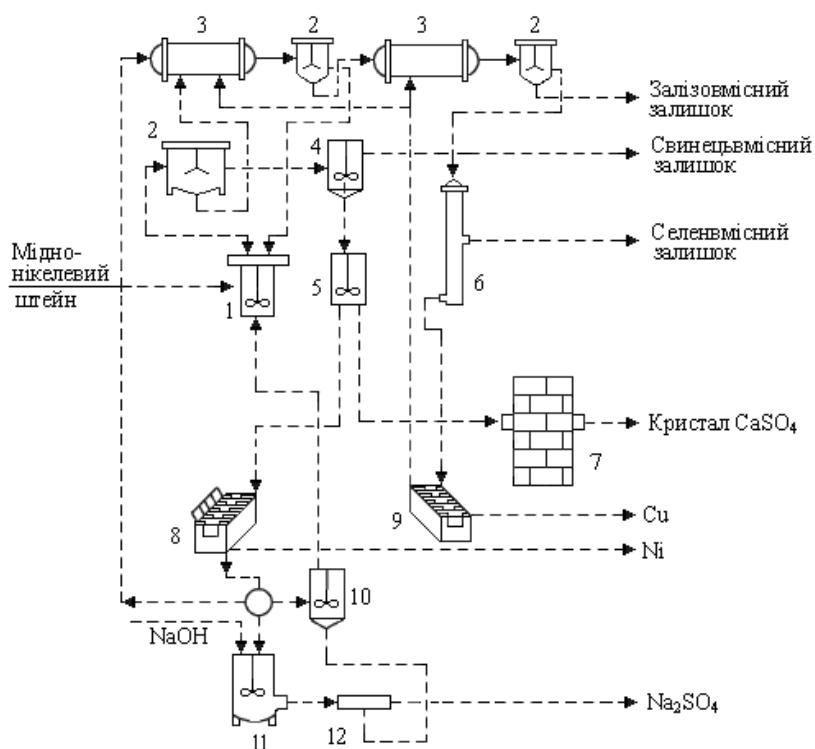
Рисунок 13.15 – Автоклавна технологія переробки мідно-нікелевих штейнів, що містять МПГ.

Нікель потім з розчину можна виділити електролізом, водневим відновленням під тиском або кристалізувати у вигляді сульфату. Кек першої стадії вилуговування направляють на другу стадію де вилуговування проводять в "жорстокіших" умовах, переводячи в розчин мідь і залишкову кількість нікелю; розчин потім поступає в цикл електрорафінування міді. Кек другого вилуговування іноді піддають повторній обробці кислими розчинами, щоб підвищити в ній вміст МПГ перед відправкою на афінаж не виробництво. У табл. 13.16 перераховано заводи ПАР, що використовують автоклавну обробку для розділення МПГ і кольорових металів, а на рис. 13.16 приведена типова технологічна схема процесу.

Таблиця 13.16 – Заводи, які використовують автоклавну технологію для переробки мідно-нікелевих штейнів, що містять МПГ

Компанія, завод	Дата пуску	Продукція
Імала Платинум	1969	Ni порошок, Cu катоди, концентрат МПГ
Рустенбург Ріфайнеє	1982	Ni і Cu катоди, осади МПГ
Вестерн Платинум	1985	NiSCu, Cu катоди, концентрат МПГ
Берпласт Платинум	1989	NiSO ₄ , Cu катоди, концентрат МПГ
Нортхем Платинум	1991	NiSO ₄ , Cu катоди, концентрат МПГ

Штейни, що переробляють на вказаних заводах, зазвичай містять, %: Ni – 40...50; Cu – 25...30; Fe – 1...3; S – 20...22 і до 4 кг/т суми МПГ і золота. Автоклавне вилуговування ведуть при 120...160 °C і парціальному тиску кисню 350 кПа (загальний тиск 1,1МПа). Після двохстадійного вилуговування отримують осад, що складається в основному з оксиду заліза, який містить МПГ, тоді як нікель, мідь і сірка на 99,9 % переходять в розчин. До недавнього часу 4 тис. т штейну, що отримується на підприємстві компанії «Вестерн Платинум» поблизу Рустенбургу (ПАР), направляли для переробки гідрометалургійним способом на завод фірми «Фолкенбрідж Нікельверке» (Норвегія). Після витягування зі штейну міді, нікелю і кобальту залишок літаками доставляли знову в ПАР на афінаж ний завод «Брекен» для витягування платини, паладію і золота. Рішення про споруду власного заводу по переробці штейну на території ПАР ухвалено основним утримувачем акцій компанії «Вестерн Платинум» - фірмою «Лонро».



1 – чан для розчинення нікелю; 2 – чан – декантатор; 3 – горизонтальний автоклав; 4 – чан для очищення від селену; 5 – кобальтовий цех 6 – нікелевий електроліз; 7 – мідний електроліз; 8 – чан для розчинення $\text{Ni}(\text{OH})_2$; 9 – чан для осадження $\text{Ni}(\text{OH})_2$; 12 – барабанний фільтр.

Рисунок 13.16 – Технологія комплексної переробки мідно-нікелевого конвертерного штейну (немагнітна фракція), яку використано в ПАР

На новому заводі використовують технологію «Шерріт Гордон». Кінцевою продукцією заводу є електролітна мідь, сульфід нікелю і шлам, що як і раніше направляють на завод «Брекен» для витягування благородних металів. Будівництво заводу дозволило скоротити витати і час на переробку штейну з 100 до 14 діб.

Процес «Фолкенбрідж» засновано на окислювальному вилуговуванні соляною кислотою при нормальній температурі і тиску для селективного розчинення нікелю, заліза і кобальту. У розчин, що отримано, додають окислювач (повітря) для видалення сірки, після чого залізо і кобальт витягують рідинною екстракцією. Потім витягують нікель, а соляну кислоту регенерують і повертають на стадію вилуговування. Кек солянокислого вилуговування обпалюють (для перекладу сульфідів міді в оксид) і обробляють сірчаною кислотою. Розчин, що отримано і який вміщує мідь, після відділення від твердої фази направляють на електроафінування міді, а кек фільтрації – на афінаж МПГ. Схема процесу, яка використовується

на заводі фірми «Фолкенбрфдж» в Крістіансанде (Норвегія), приведена на рис. 13.17.

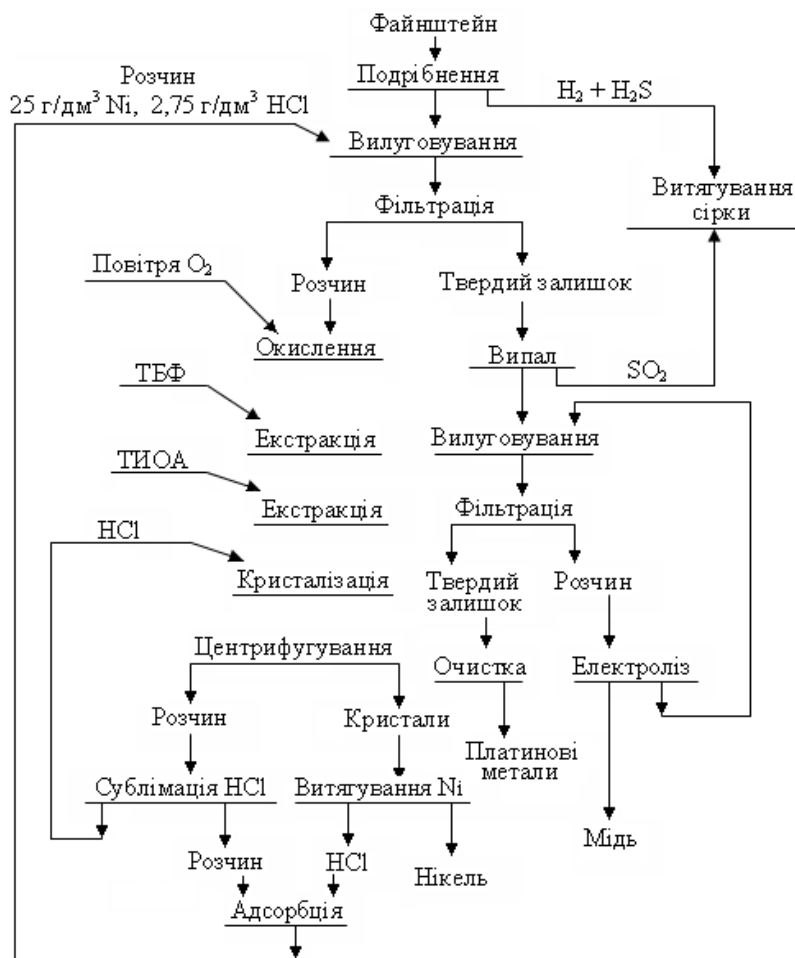


Рисунок 13.17 – Схема процесу вилугування файнштейну фірми «Фолкенбрідж» (Канада)

На підприємствах фірми «ІНКО» (Канада) нікелевий концентрат обпалюють, плавлять і конвертують. Файнштейн піддають магнітній сепарації, отримуючи магнітну фракцію, яку збагачено МПГ, флотацією розділяють сульфідні нікелю і міді. Частину немагнітної фракції (сульфідний нікелевий концентрат) відразу відливають в аноди і направляють на електроліз, а іншу частину гранулюють і обпалюють. Оксид нікелю, що отримано, направляють на завод «Порт-колборн» (Канада), де проводять відновлення нікелю, відливання в аноди і електроліз. Перевагою процесу електролізу з сульфідними анодами є отримання шламу, збагаченого МПГ в п'ять разів більше, ніж при електролізі з металевими анодами. Електролізний цех заводу «Томпсон» фірми «ІНКО» використовує тільки су-

сульфідні аноди (як електроліт застосовують розчин, що містить сульфат і хлорид нікелю).

На обох заводах в процесі електролізу отримують шлам, який після видалення сірки і селену піддають вторинному електролізу з отриманням платино - паладієвого і родій-рутенієво-іридієвого концентратів, що направляються на афінажний завод в Актоні. На рафінувальний завод «Копер-Кліф» поступають: магнітна фракція фінштейну, мідно-нікелевий сплав, сульфідний нікелевий концентрат, анодний скрап і шлами заводів «Томпсон» і «Порт-Колборн». Ці матеріали, що містять МПГ, переробляють, використовуючи плавку сульфідного нікелевого напівпродукту в конвертері, що обертається і має верхнє дуття (TBRC), і карбонільний процес. Залишок карбонілювання вилуговують під тиском і розчин направляють на електроліз. В результаті отримують електролітну мідь, порошок кобальту, карбонат нікелю, елементарну сірку і концентрат благородних металів, який плавлять і у вигляді злив направляють на афінажний завод в Актоні.

На рафінувальний завод в Ньюарку (США) фірми «Енгельгард Мінерелз энд Кемікл Корпорейшн» поступає роздроблений фінштейн, що містить, %: Ni – 46; Cu – 28; S – 23 і 0,16...0,18 суми благородних металів. Плавку фінштейну проводять в двох індукційних низькочастотних печах при температурі 1373 °C (завантаження печі 1650 кг), отримуючи близько 30 т металевого сплаву на добу. Розливання анодів в графітові виливниці проводять безперервно, розміри анодів 74×21×2 см, вага близько 20 кг. При кожній плавці відливають 75...85 анодів. Гарячі аноди піддають термічній обробці з тим, щоб понизити їх розтріскування і забезпечити однорідне розчинення. Електроліз сульфідних анодів проводять в 72 електролізерах з похилим дном розміром 4×1,3×1,5м. У кожну ванну завантажують 120 анодів і 25 катодів. Електролізери сполучені в блоки по чотири ванни в кожному. Напруга на ванні 2,86 В, сила струму 10000 А. Електроліт містить 80...100 г/дм³ H₂SO₄ і 50...70 г/дм³ нікелю. Швидкість циркуляції електроліту 76 дм³ на хвилину, температура 323...333 °C. У міру розчинення анодів концентрація нікелю в розчині зростає до 130 г/дм³, а сірчаної кислоти - падає до 8...15

г/дм³. Мідь осідає на катоді у вигляді порошку, який періодично зчищають. Електроліт після очищення від заліза і міді йде на отримання нікелевого купоросу в кристалізатор продуктивністю 300 кг на годину. Анодний шлам відмивають від електроліту і обпалюють при 773...873 °С в човниках, які виготовлено з нержавіючої сталі. Недогарок подрібнюють і вилуговують сірчаною кислотою концентрації 150 г/дм³ з подачею повітря для перекладу всієї металевої міді в розчин. Вилуговування проводять в реакторах з скловолокна ємністю 38 м³, що обігріваються паром. Після 16...24 годин розчин, що містить 80 г/дм³ міді і 10 г/дм³ нікелю, направляють на електроліз міді, а залишок від вилуговування (платиновий концентрат) – на афінажний завод. Оскільки в процесі електролізу сульфідних анодів платинові метали можуть частково відновлюватися мідним порошком, його обпалюють (отримуючи оксид) і розчиняють в сірчаній кислоті з аерацією повітрям. Досягши концентрації міді 90 г/дм³, розчин фільтрують і перекачують у ванни для електроосадження міді. Нерозчинний залишок висушують, подрібнюють і обробляють азотною кислотою для видалення міді, срібла і свинцю. Цей нерозчинний залишок направляють на афінаж.

Електроосадження міді проводять в 36 ваннах з нерозчинними анодами (свинцеві аноди, що містять 10...12 % сурми). Електроліт містить 60...100 г/дм³ Cu і 30...50 г/дм³ H₂SO₄. Напруга на ванні 1,65...1,90 В, сила струму 10000 А. Чистота катодної міді 99,9 %. Електроліт, що відпрацьовано, використовують при електролізі сульфідних анодів. Шлам, що направляється на афінаж, містить 20 % суми благородних металів, мідний залишок – 6 %. Витягування благородних металів з фاینштейну в обидва платинові концентрати – 9,1 %.

Гірське бюро США розробило технологію витягування МПГ руд родовища «Стіллуотер» (штат Монтана, США). Технологія включає окислювальний випал концентрату при 1323 °С, попереднє вилуговування огарка сірчаноокислими розчинами при 343 °С, окислювальне вилуговування при нормальній температурі сумішшю соляної кислоти і пероксиду водню (для перекладу благородних металів в розчин) і осадження МПГ і золота. Технологія дозволяє ви-

тягувати з огарку 99 % Au, 97 % Pt, 92 % Pd, що близько до показників процесу, який здійснюють по схемі: плавка на штейн – вилуговування. Розчини, які отримано при вилуговуванні, містять 160 мг/дм³ суми благородних металів і 110 мг/дм³ металів-домішок. Благородні метали можуть бути виділені з розчину цементациєю, сорбцією активним вугіллям або пропусканням сірководню.

У табл. 13.17 приведені оцінні дані, що характеризують експлуатаційні витрати при переробці платиновмісних руд за кордоном. Вищі витрати на переробку руд комплексу UG-2 визначаються наявністю в них хромітів, а також гірськими роботами на глибших горизонтах.

Таблиця 13.17 Експлуатаційні витрати при переробці платиновмісних руд різних зарубіжних родовищ, USD/г

Країна, родовище	Тип гірських робіт	Експлуатаційні видатки			
		Горни роботи	Подрібнення, збагачення	Плавка	Рафінування
ПАР	Підземний	6,5	0,9	0,8	0,8
ПАР, UG-2	Те ж	8,0	1,5	1,2	0,6
США, «Стіллуотер»	Теж	2,0	1,3	1,4	0,6
США, Канада	Відкритий	5,3	1,1	1,7	0,9
ПАР	Підземний	25	4	3	3
ПАР, UG-2	Те ж	33	6	4	3
США, «Стіллуотер»	Теж	2	11	7	8
США, Канада	Відкритий	1	5	0,5	0,5

13.4 Афінаж металів платинової групи

13.4.1 Загальні положення

Протягом тривалого часу в практиці виробництва МПГ використовувалися складні технології, які засновано на селективному осадженні платинових металів. Проте, за останні тридцять років схеми почали поступово змінюватися від класичної технології осадження до використання процесів, що засновані на рідинній екстракції. У сучасній практиці більшість крупних афінажних заводів використовують поєднання технологій: на початковій стадії зазви-

чай застосовують рідинну екстракцію з метою розділення металів платинової групи. А потім процес осадження для кінцевого очищення металів. Разом з тим, у ряді випадків рідинна екстракція може грати допоміжну роль, як наприклад, на Красноярському афінажному заводі (Росія).

Завдяки ряду хімічних властивостей платини і платиноїдів вони успішно витягуються і розділяються методами рідинної екстракції. З цих властивостей можна виділити:

- а) схильність до комплексоутворення;
- б) змінну валентність в з'єднаннях (від чого різко змінюється здатність металів до екстракції);
- в) можливість зміни внутрішньої координаційної сфери комплексів платинових металів (що дозволяє, наприклад, змінювати знак заряду комплексу, а отже, можливе застосування всіх основних типів екстрагентів, включаючи екстрагенти-комплексоутворювачі);
- г) кінетичні чинники (при повільних реакціях обміну або при комплексоутворенні дозволяють успішно розділяти метали).

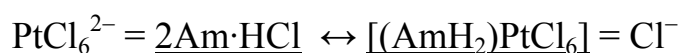
Основними процесами афінажного виробництва платинових металів є розчинення в царській горілці або гідрохлорування; в результаті платинові метали переходять в розчин у вигляді хлорокомплексів MeCl_6^{2-} , MeCl_6^{3-} і MeCl_4^{2-} . У табл. 13.18 приведені дані про екстрагування МПГ з хлоридних розчинів.

Слід врахувати, що крім аніонних комплексів, які приведено в таблиці, іридій, рутеній і осмій можуть утворювати нейтральні і катіонні аквахлорокомплекси. З нейтральних екстрагентів для витягування платинових металів було в першу чергу випробувано ТБФ. При оптимальній кислотності ($\text{HCl} = 3 \dots 5 \text{ M}$) коефіцієнти розподілу рівні: Pt – 18,8; Os – 6,0; Ir – 2,8; Pd – 2,3; Ru – 0,6; Rh – 0,01. Ці дані показують, що ТБФ може застосовуватися як колективний екстрагент платинових металів – при його використанні для розділення пари Pt-Pd потрібно 17 ступенів. ТБФ можна використовувати також для відділення суми платинових металів від родію; погану екстракцію родію пояснюють високим зарядом комплексу RhCl_6^{3-} або наявністю води у внутрішній сфері комплексу $(\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5)^{2-}$. ОФО перевищує ТБФ по здатності екстракції, і його можна використовувати для розділення платинових металів (родій також екстрагується слабо).

Таблиця 13.18 – Склад хлорокомплексів у водній фазі і з'єднань платинових металів, що екстрагуються

Метал	Хлоро-комплекс	Екстрагент	Склад екстрагуемого з'єднання. Механізм екстракції	Примітка
Pt (IV)	$PtCl_6^{2-}$	ТБФ	$(H_2PtCl_6, Me_2PtCl_6) \times qTБФ \cdot hH_2O$ Гідратно-сольватний $HPtCl_5 \cdot 2TБФ(6MHC1)$ $HPtCl_5 \cdot 3TБФ(4MHC1)$	Іноді рівновага установлюється довго, з-за малої швидкості перетворення комплексів Pt (IV) у водній фазі (заміщення, гідроліз)
		Аміни (Am)	$[(AmH)_2PtCl_6]$ Аніонний обмін; $[Pt(Am)_2Cl_4]$ Впровадження	
		ЧАЗ	$[(R_4N)_2PtCl_6]$ Аніонний обмін	
Pt (II)	$PtCl_4^{2-}$	ТБФ	$(H_2PtCl_4, Me_2PtCl_4) \times qTБФ \cdot hH_2O$ Гідратно-сольватний	—
Pd (II)	$PdCl_4^{2-}$ $HPdCl_4$	ТБФ	$(H_2PdCl_4, Me_2PdCl_4) \times qTБФ \cdot hH_2O$ Гідратно-сольватний	—
		Органічні сульфіді і сульфоксиди (S)	$PdCl_2 \cdot 2S; PdCl_2 \cdot S$ Заміщення	—
		Суміш первинних амінів	$[Pd(Am)_2Cl_4]$ Впровадження	—
		ЧАЗ	$[(R_4N)_2Pd_2Cl_6]$ Аніонний обмін $[(R_4N)HPdCl_4]$ Аніонний обмін	Рівновага зазвичай встановлюється швидко —
Ir (IV)	$IrCl_6^{2-}$	ТБФ	$(H_2IrCl_6, Me_2IrCl_6) \times qTБФ \cdot hH_2O$ Гідратно-сольватний при великих концентраціях	Рівновага частіше установлюється довго (до 5 доб.), з-за повільно протікаючих процесів заміщення у внутрішньої координаційній сфері іридію (IV)
		Суміш первинних амінів	$[Ir(Am)_2Cl_4]$ Впровадження $[(R_4N)_2IrCl_6]$ Аніонний обмін	Рівновага встановлюється швидко

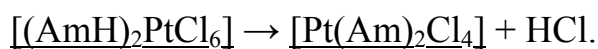
Високомолекулярні спирти можуть бути застосовані для селективного відділення іридію, а тетрахлорид вуглецю - рутенію і осмію. Гас і дизельне паливо можна використовувати для відділення паладію з хлоридних розчинів. Екстрагентами паладію в цьому випадку є присутні в нафтопродуктах органічні сульфіді. Ці екстрагенти, а також алкілсульфоксиди, селективно витягують паладій і золото з хлоридних середовищ. Для екстракції платинових металів з розчинів після хлорування мідно-нікелевих шламів випробувано триоктилфосфінсульфід. Для реекстракції паладію з органічної фази було проведено відновлення воднем під тиском в автоклаві. У ряді випадків для витягування платинових металів можуть бути використані катіонообмінники: Д2 (для рутенію та осмію) і оксічоксими Lix-63 і Lix-65N (для паладію). Для промислового витягування і розділення платинових металів запропоновані аміни, які по здатності екстракції розташовуються в ряд: третинні → вторинні → первинні. Екстракція ними може здійснюватися двома шляхами – аніонним обміном:



і за рахунок впровадження екстрагенту у внутрішню сферу комплексу, що екстрагується:



або



Рисою підкреслена органічна фаза.

Для відділення платинових металів від інших кольорових металів можуть бути використані обидва типи реакцій, тоді як для розділення платинових металів необхідно подавити екстракцією, що йде за механізмом впровадження. Оскільки в цьому випадку утворюються нереекстрагуємі комплекси, що не обмінюються. Екстракція по механізму впровадження знижується при переході від первинних амінів до третинних, а також при збільшенні концентрацій HCl у водній фазі. Основними перевагами процесів рідинної екстракції є: скорочення незавершеного виробництва в результаті

зменшення загального часу переробки; підвищення ефективності розділення; підвищення чистоти і виходу отримуваних металів; гнучкість технологічного процесу і можливість його регулювання при роботі в безперервному режимі.

Разом з тим, використання методів рідинної екстракції найефективніше тоді, коли вони органічно поєднуються з інфраструктурою виробництва, що діє, і можуть забезпечуватися сучасними засобами автоматизації і управління, а також відповідним устаткуванням і реагентами.

13.4.2 Нові процеси і пропозиції

Компанія «Еллайд Копорейшн» (США) розробила новий екстрагент для рідинної екстракції паладію – фенилоксим (МОС-15) з покращуваними в порівнянні з оксимами властивостями. Передбачається, що цей екстрагент використовується на ряді афінажних заводів в паладієвому циклі. Порівняно недавно були досліджені похідні 8-гідроксинхиноліну Lix-26 і TN-1911 для екстракції і витягування як паладію, так і платини. Ці реагенти подібні Kelex 100, який упроваджено багато років тому для рідинної екстракції міді, але володіють покращеними характеристиками фазового розділення стосовно благородних металів. Екстрагент TN-1911, маркетингом якого займається компанія «Шеренг АГ» (Німеччина), є кращим з цих реагентів, характеризується високою швидкістю екстракції і реекстракції в порівнянні з іншими реагентами, особливо для паладію. При його використанні в циклі реекстракції не потрібно вживати аміак. Властивості TN-1911 відкривають можливість використання єдиного реагенту для екстракції паладію і платини та дозволяють працювати в безперервному режимі.

Зазвичай прийнято розглядати процеси виробництва іридію і родію разом, не дивлячись на те, що кожен з цих металів має характерні особливості. У технологічних схемах афінажу ці метали зазвичай витягують останніми, при цьому стан окислення іридію по черзі змінюється між +3 і +4, перш ніж він витягується в стані окислення + 4. Витягання родію в кінці технологічної схеми, після витягування інших МПГ, обумовлене властивостями координаційних

з'єднань, завдяки яким родій легко утворює суміші хлоро- і аквакомплексів. Оскільки ці з'єднання відрізняються за властивостями і володіють здатністю швидко "старіти", важко підібрати селективно екстрагент, що діє, для родію. В цьому відношенні екстрагенти типу TN-1911 перспективні, оскільки крім властивостей, звичайних для екстрагентів, вони можуть стабілізувати родій в розчині у вигляді конкретних з'єднань. Розроблено процес для афінажу МПГ, який засновано на послідовному витяганні і розділенні металів іонообмінною сорбцією і рідинною екстракцією. Як початковий матеріал, що поступає на афінаж, використано кек після вилуговування неокислюючею мінеральною кислотою штейну, отриманого при переробці руди рифу Меренського (ПАР).

При проведенні випробувань на першому етапі здійснювали обробку кеку в системі $\text{HCl}-\text{Cl}_2$, після чого розчин, що містить платину і паладій, змішували з аніонообмінною смолою «Монібекф», тіосечовиною, що містить активні групи; в результаті проходила колективна сорбція платини, паладію і "вторинних" платиноїдів. Сорбцію здійснювали на дослідній установці продуктивністю 120...220 платини на добу, випробування продовжували чотири місяці. У табл. 13.19 і 13.20 приведені характеристики режимів сорбції в системі, що складається з трьох іонообмінних колон, а також отримані результати. У першій колоні проводили сорбцію з HCl (2 М) при 293 °С і промивку водою, що підкислена HCl (0,5 М). У другій колоні при 353 °С проводили елюювання розчином, що містить 0,05 М HCl і 5 % тіосечовини, а третій – промивку смоли 0,5 М-ним розчином HCl .

Таблиця 13.19 Деякі характеристики процесу сорбції МПГ

Операція	Питома швидкість пропускання розчину, $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	Відношення об'єму смоли до об'єму розчину	Термін контакту, год.	Число ступенів
Сорбція	1, 275	1 : 1,45	4	6
Промивка I	1,275	1 : 1,45	4	6
Елюювання	2,55	1 : 2,9	8	12
Промивка II	2,55	1 : 2,9	8	12
Значення ВЕТС складало 0,7 м				

Таблиця 13.20 Результати, що отримані при сорбції МПГ з двох партій розчинів (А і Б)

Показник	Розчин А				Розчин Б			
	Pt	Pd	Вторинні МПГ	Ag	Pt	Pd	Вторинні МПГ	Ag
Вміст початкового розчину, г/дм ³	8,48	3,81	0,66	0,07	8,33	3,75	0,67	0,07
Рафінат, мг/дм ³	1,6	0,1	20,5	0,07	0,52	0,16	4,93	0,5
Витягування, %	99,91	99,99	85,37	99,42	99,98	99,99	97,64	97,72
Перейшло в елюат, %	–	99,33	–	–	–	99,92	–	–
Кислотність HCl – 2М								

Як видно з табл. 13.20, ”вторинні” МПГ сорбували гірше, проте при збільшенні часу сорбції їх витягування досягало 97,6 %. Відмічено, що витягування всіх МПГ при елююванні перевищувало 99 % (у табл. 13.20 приведені дані тільки для паладію). Елюат, що отримано, містив незначні кількості металів-домішок, мг/дм³: міді – 80; заліза – 36; нікелю – 13. Типовий вміст МПГ в смолі приведено в табл. 13.21.

Таблиця 13.21 Вміст МПГ в смолі «Монібекс» на різних стадіях процесу сорбції

Стан смоли	Вміст МПГ, мг/см ³		
	Pt	Pd	”Вторинні” МПГ
До сорбції	0,197	0,160	0,256
Після сорбції	71,800	35,600	4,693
Після елюювання	0,196	0,150	0,283

Після циклу сорбції в отриманих елюатах переводили тіосечовинні комплекси МПГ знову в хлорокомплекси шляхом лужного гідролізу і окислення. Потім розчин кондиціювали, проводячи тривалий гідроліз в розбавленій кислоті (рН 1...3) і швидкий гідроліз в лужному розчині з подальшим коректуванням рН до 2...3. В результаті отримували ті аніонні комплекси платини і паладію, що легко екстрагуються третинним аміном (Аламін–336), тоді як решта МПГ не екстрагується. Розділення платини і паладію поводити на

стадії реекстракції, послідовно реекстрагуючи платину тіоціанатними розчинами – тіосечовинними. Первинний розчин вміщав 0,01M HCl та МПГ, г/дм³: Pd – 2,5; Pt – 6; Rh – 3; Ru – 3; Ir – 3. Насичена органічна фаза (5 % розчин Аламіну-336 у розчиннику "Солвессо 150") вміщала до 6,9 г/дм³ Pt і 3,5 г/дм³ Pd. Промивку органічної фази вели розчином, що вміщує 2M H₂SO₄ і 0,5M NaCl, після чого реекстрагували платину 0,5M розчином NaSCN. Паладійовий реекстракт отримували, дією на органічну фазу 0,1M розчином HCl, містив 2,5 г/дм³ тіосечовини. Для відновлення первинних якостей екстрагент оброблювали 1 % розчином NaOCl, що вміщав 0,1M NaOH. Ступінь витягування платини при реекстракції складала 96,1 %, а паладію – 99,7 %. З реекстрактів платину і паладій осаджували у вигляді хлорокомплексів по стандартній схемі. Таким чином, запропонована схема переробки дозволяє відокремлювати платину і паладій від решти МП і потім отримувати їх у вигляді індивідуальних металів. Для розділення і витягування індивідуальних благородних металів запропонована принципова схема, заснована на екстракції ПГ гетероциклічними N-оксидами, наприклад гідрохлоридом 2-нонилпіридин-N-оксиду (НВО):

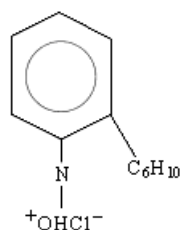


Схема включає колективну екстракцію золота і паладію при низькій концентрації РІО (0,05M), їх розділення на стадії реекстракції (золото відновлюють щавлевою кислотою, паладій реекстрагують у вигляді амонійної солі), "швидку" екстракцію платини і іридію (IV) при високій концентрації НВО (0,5M), селективну реекстракцію платини і іридію, що відновлені до тривалентного стану, і нарешті, "повільну" екстракцію родію. Реекстракцію родію запропоновано проводити розчином, що містить нітрит натрію. Термін "повільна екстракція" означає, що в разі екстракції родію просторові (стеричні) утруднення супроводжують його масоперенос в органічну фазу, це дозволяє за рахунок кінетичних чинників відокре-

млювати платину і іридій від родію. Показано, що для витягування і розділення МПГ можуть бути застосовані екстрагенти на основі алкінуйованих похідних гідроксихиноліну – Телекс-100 або Лиці - 26. Зокрема, платину і паладій можна колективно екстрагувати Лиці-26, розділяючи їх на стадії реекстракції за рахунок різної стійкості хлоридних комплексів Pt^{4+} і Pt^{2+} .

У кінці 80-х років минулого століття компанія «ІВС Едвандес Текнолоджіс» (США) запропонувала серію сорбентів «Суперліги», на застосуванні яких заснована технологія "молекулярної ідентифікації" (МРТ). Ці іонообмінні матеріали здатні селективно витягувати благородні метали з хлоридних (переважно), бромидних, сульфатних і нітратних розчинів. Швидкість процесів сорбції і десорбції при використанні різних сорбентів (Суперліги 1,2,8 і 16) різні; це дозволяє змінювати умови розділення металів. Для реагентів «Суперліги» схоже на процес іонного обміну, але даний процес більшою мірою представляється хроматографічним методом, між іонообмінною технологією. Технологія упроваджена на трьох зарубіжних афінажних заводах: у Північній Америці, в Європі і в Японії.

Технологія "молекулярної ідентифікації" дозволяє витягувати родій на початку технологічної схеми. Це служить аргументом на користь того, що даний процес знаходитиме все більше визнання. Дослідження показали, що реагент «Суперліги» можна використовувати в таких технологічних процесах, як витягування МПГ з мідних анодних шлаків; витягування важких металів з кислих копальневих вод, видалення забруднень і побічних продуктів з циклів виробництва міді, цинку і інших кольорових металів; при афінажі золота, срібла і металів платинової групи. Дана технологія є лігандною системою, що функціонує в колоні або в мембраноподібному корпусі, звичайно не більше трьох метрів заввишки.

У будь-яких системах рафінування благородних металів, що засновані на електролітичних процесах, підвищення чистоти основного металу на шляху від аноду до катоду в результаті іонного обміну відбувається у електроліті. У більшості електролізерів передбачаються дорогі системи виведення електроліту для видалення забруднюючих домішок. Колонна або мембранна системи компанії "ІВС" під'єднуються до електролізерів, і частина відпрацьованого

електроліту проходить через них. Сорбенти, що знаходяться в колоні (мембранній системі), "розпізнають" і уловлюють небажані іони. Електроліт може бути повернено в електролізер. Після стадії насичення проводиться десорбція. У 1995 р. компанія «Імпала Платинум» (ПАР) провела напівпромислові випробування технології "MRT", після чого упровадила цю технологію на заводі афінажу металів платинової групи, який побудовано в 1996 році в м. Спрінгс. Нове афінажне виробництво побудовано поряд з афінажним заводом цієї компанії, що діє 30 років. Технологія, яку використано на новому заводі, - це в основному комплекс процесів розділення твердої і рідкої фаз і класичної неорганічної хімії, тоді як на старому заводі використана технологія рідинної екстракції (модифікований процес "Мінтек"). Процес афінажу на новому підприємстві починається з розчинення концентрату, що поступив із заводу рафінування кольорових металів, сумішшю хлористоводневої кислоти і газоподібного хлору.

Паладій відділяється і очищується з використанням технології молекулярної ідентифікації. Сліди кольорових металів віддаляються з використанням іонообмінної технології. Рутеній віддаляється дистиляцією у вигляді газоподібного тетрооксиду рутенію. Платина витягується з розчину в одну стадію з використанням модифікованого методу осадження. Осад переробляється з отриманням чистої платини. Розроблена технологія розділення МПГ з використанням гелепронизуючої хроматографії. Спосіб дозволяє спростити схему переробки концентратів МПГ і при цьому понизити витрати на екологію. За технологією компанії «Пріор Інжиніринг» (Швейцарія) розділення МПГ відбувається в колоні, що містить гідрофільні гелі, відомі під фабричними марками «Сефадекс» і «Біогель». Ці гелі забезпечують при кімнатної температурі ефективне розділення хлоридів металів в наступному порядку: кольорові метали $\rightarrow \text{RuCl}_6^{3-} \rightarrow \text{RhCl}_6^{3-} \rightarrow \text{PdCl}_6^{4-} \rightarrow \text{PtCl}_6^{2-} \rightarrow \text{IrCl}_6^{2-} \rightarrow \text{OsCl}_6^{2-}$. Розділення засноване на різному переміщенні цих солей через колону під впливом елюенту – водного розчину хлоридного електроліту (солі або кислоти). Хроматограма (рис. 13.18) показує чітке розділення солей чотирьох металів (Rh, Pd, Pt, Ir).

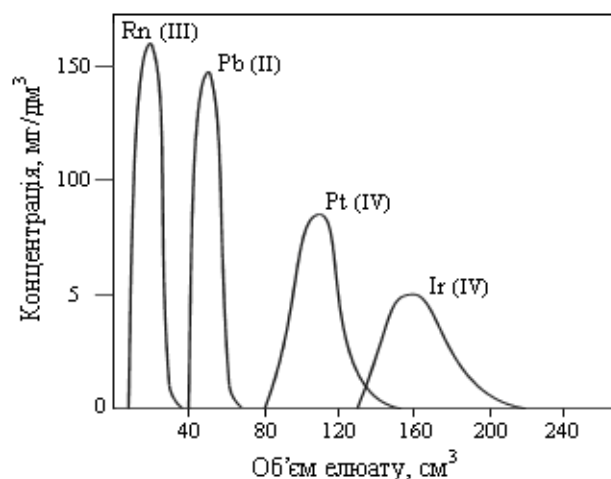


Рисунок 13.18 – Хроматограма розділення хлоридів (IV) МПГ (концентрація кожного 1000 мг/дм³ на гелі «Сефадекс» G-10 елюент 1 N розчин NaCl)

При додаванні до суміші галогенідів рутенію і осмію, рутеній з'являється перед родієм, а осмій після іридію. Послідовність елюювання, таким чином, відповідає положенню цих металів в Періодичній системі елементів. Розділення можна поліпшити, використовуючи гелі вищої пористості, наприклад G-15 або G-25, або невеликі добавки до галогенідного елюенту, наприклад перхлоратів або тіоціанатів, що підвищують швидкість процесу. Наголошується, що будь-які водні елюенти повинні містити галоген іди, щоб запобігти гідролізу комплексних з'єднань МПГ. Остання стадія процесу афінажу платини, паладію, родію і іридію полягає в отриманні чистих металів в результаті відновлення амонійних солей, їх хлорокомплексів. Цей етап особливо важливий при афінажі платини і паладію. У колишні роки залежно від чистоти отриманого продукту і експлуатаційних витрат розглядалися в основному наступні два варіанти: термічне розкладання або хімічне відновлення.

У тому випадку, коли кінцевою продукцією афінажного виробництва були хімічні сполуки, перевага віддавалась хімічному відновленню, оскільки отримуванні даним способом метали легше розчиняються при подальшій обробці. Проте, якщо кінцевою метою є виробництво напівфабрикатів або злитків, то отриманий в результаті хімічного відновлення металевий порошок повинен пройти високотемпературну обробку в печі перш, ніж поступити на плавку. В даному випадку термічне розкладання дозволяє уникнути подвійної обробки і тому стає переважним варіантом.

Обидва вказані методи мають недоліки, які пов'язані з дотриманням норм з охорони навколишньої середовища. Тому компанія «Пріор Інжиніринг» розробила варіант, що отримав назву термохімічного відновлення. Останнім часом багато зарубіжних підприємств, що займаються виробництвом МПГ, використовують саме цей метод.

Термічне відновлення проводиться в муфельних печах або в камерах з газовим або електричним нагрівом. Солі металів платинової групи поміщаються в кварцові човники, максимальна глибина яких складає 10 дм. Газ, що відходить, до складу якого входять хлорид амонію, хлористий водень і азот, скупчуються в трубопроводах, які сконструйовані таким чином, що частина хлориду амонію конденсуються на холодних поверхнях і вільно віддаляється. Очищення технологічних і пічних газів здійснюється в скруберах з використанням лужного розчину на універсальних установках газоочистки. Часто можна спостерігати білий шлейф хлориду амонію над витяжною трубою.

Хімічне відновлення з використанням солей гідразину проводиться в автоклавах, які футеровані склом, та обладнані мішалками і відведенням газів. Тонкі частинки платини здатні каталізувати процес розкладання гідразину, в результаті часто виникає проблема "кипіння через край". Саме тому використовувати в цих цілях реактори, як правило, оснащуються аварійним резервуаром для збору розчину з метою подальшого витягування з нього металів платинової групи. Необхідно дотримувати запобіжні засоби при фільтрації обложеного металевих порошку і зборі технологічних розчинів на переробку. Металевий порошок повинен бути висушений, зазвичай для цих цілей використовуються муфельні печі. На очищення водних стоків від солей амонію до прийнятого для скидання рівня потрібні час і засоби.

Для термохімічного відновлення необхідне устаткування, призначене для роботи з сумішами газів і регулювання їх подачі протягом заданого температурного циклу. Промислова установка з торговою назвою «Колцимат» сконструйована таким чином, що всі деталі, що контактують з МПГ, виконані з кварцового скла. Процес здійснюється в три стадії. На початку сіль МПГ поміщається в кварцовий реактор, що переміщується в положення "завантаження" карусельним пристроєм, який під'єднується до системи газорозподілу. Потім реактор автоматично повертається в положення "нагрівання". Гідравлічна система піднімає і встановлює реактор в елект-

ропіч, після чого починається цикл нагрівання. Після закінчення заданого часу реактор повертається в положення "охолодження" і остиває під час продування слабким потоком азоту. Протягом циклу гарячого відновлення газу, що відходять, промиваються в двостадійному газоочиснику, де більше 98 % HCL збирається з метою повторного використання в процесі афінажу. Спеціальне устаткування, яке передбачено для термохімічного відновлення, спроектоване так, що утворюється мінімум газів, які відходять та вимагають подальшого очищення. Низька швидкість потоку газів через двостадійний скруббер мокрого очищення дозволяє ефективно збирати більше 95 % солей амонію для повторного використання в технологічному процесі.

Дана технологія розцінюється зарубіжними експертами як "краща доступна технологія" для відновлення МПГ і характеризується порівняно низькими витратами. При використанні процесу не утворюються летучі з'єднання платини, що є причиною платинозу, тобто алергії на платину. В тому випадку, якщо клієнти не зацікавлені в обробці невеликого потоку газів, що відходять, в існуючих системах мокрого очищення, компанія пропонує свої послуги з розробки конструкції додаткових систем мокрого очищення з метою зниження викидів хлориду амонію до значень менше 20 мг/м³.

Всі промислові технології афінажу МПГ засновані на рідиннофазних системах, будь то високотемпературна плавка або низькотемпературна гідрометалургія. Виключенням є дистиляція рутенію і осмію у вигляді летючих тетроксидів. В порівнянні з рідиннофазними процесами розділення в паровій фазі може представляти переваги завдяки збільшенню відмінностей в термодинамічних і кінетичних властивостях металів платинової групи. Це, у свою чергу, дає можливість проведення селективного розділення металів.

Контрольні питання до глави 13

1. Сучасні способи плавки МПГ?
2. Сутність високотемпературної хлоринації платинових руд?
3. Як витягують МПГ з розсипів?
4. Поведінка МПГ у мідно-никелевому виробництві?
5. Скільки знаходиться БМ у електролітичному шламі?
6. Поведінка МПГ в автоклавній технології?
7. Назвіть методи афінажу МПГ?

14 ВТОРИННІ ДОРОГОЦІННІ МЕТАЛИ

У термінологічному плані існують відмінності в найменуванні цих металів: благородні і дорогоцінні. Термін «благородні метали», відображає їх хімічну стійкість і цей термін краще використовувати по відношенню до природних об'єктів і в металургійній практиці, включаючи афінаж. Дорогоцінними, тобто такими, що мають високу вартість, краще називати ці метали у складі різних виробів, монет, злитків, ювелірних прикрас і ін. У англійській термінології, поняття «Precious metals» застосовується в металургійних процесах, а термін «Noble metals» - у виробі, в т.ч. ювелірних. В усьому світі дорожчають вибуток руд та отримання з них кольорових металів, особливо дорогоцінних. До основних причин цієї тенденції належать:

- зменшення запасів руд та збільшення витрат на їх переробку;
- збільшення уваги до стабілізації та контролю цін на сировинні ресурси як в національному, так і в міжнародному масштабі;
- необхідність обходитися власними джерелами сировини, особливо стратегічними;
- виконання національних та міжнародних вимог з охорони довкілля, через що переробка та захоронення відходів стають все більше складними;
- швидке зростання цін на джерела сировини та енергії, що робить повторне використання відпрацьованих продуктів та обладнання більш ефективним, ніж переробка первинної сировини.

Широке застосування золота, срібла, платини та МПГ в промисловості потребує більшої кількості дорогоцінних металів, що вимагає все більше економного відношення до їх витрачання та додаткових можливостей для максимального використання ресурсів цих металів. Однак потреба в дорогоцінних металах не задовольняється їх видобутком. Цим пояснюється швидкий розвиток галузі металургії вторинних металів. Вторинним називають метал, видобутий не з руд, а вилучений з брухту та відходів. Вторинні дорогоцінні метали (ВДМ) утворені в процесі обробки металів, або такі, що виникли в результаті морального, або фізичного зносу (руйнування) металевих предметів. Таким чином, термін “вторинний” в застосуванні до металу вказує лише на його походження, але не на якість. ВДМ можуть утворюватися як відходи переробки, або ви-

робничий брак, а також як вироби, що стали непридатними чи втратили експлуатаційну цінність, наприклад:

- відходів виробництв, які перероблюють та переплавляють золото, срібло, платину, МПГ та їх сплави (ювелірні, монетні та ін.);
- виробів з дорогоцінних металів та монет, що вийшли з обігу;
- шламів, що отримані після ціанування руд;
- метал Доре, що отримано від рафінування міді електролізом;
- метал Доре, що виплавлено з відходів рафінування свинцю;
- відходів кінофотопромисловості, типографій, дзеркальних виробництв та інших галузей промисловості, відходи котрих містять дорогоцінні метали.

На практиці однак термін “ВДМ” застосовується у більш вузькому розумінні та назву вторинних отримують не всі метали. Значна частина брухту золота, срібла та МПГ використовується заводами та ювелірами безпосередньо для виготовлення відповідної продукції, або ж направляється на афінажні заводи. В цих випадках дорогоцінні метали, хоч вони й отримані з брухту, однак до категорії вторинних не відносяться. Специфікою вторинної металургії дорогоцінних металів є широке різноманіття фізичних форм та хімічних складів відходів, що містять дорогоцінні метали. Відносний їх вміст в промислових відходах в більшості випадків багатократно перевищує відносний вміст дорогоцінних металів в рудах, з яких їх зазвичай вилучають. Ці обставини дозволяють, як правило, отримувати вторинні метали з меншими енергетичними витратами та скоротити тривалість технологічного циклу їх переробки. Але навіть при переробці відходів з низьким вмістом дорогоцінних металів збирання та використання цінних компонентів з них все ж є більше рентабельним.

Основний фактор, що визначає значення ВДМ – це їх висока доля в загальному об’ємі виробництва дорогоцінних металів.

Завжди у всіх місцях, де є плавлення, механічна або хімічна обробка дорогоцінних металів або виробів з них частина оброблюваних металів переходить у відходи. Крім того, вироби з дорогоцінних металів, знаходячись у вжитку, поступово зношуються і зрештою стають непридатними до використання і повертаються на переробку у якості брухту. Залежно від того, в якому вигляді повертаються вони на переробку, а також від того, в чому полягає їх обробка, утворюються ті чи інші види відходів. Так, при плавленні

утворюються шлаки, пил, зчищення та інші подібні відходи. При механічній обробці може утворюватися стружка, ошурки, наждачний пил та ін. При хімічній обробці утворюються шлами, цементацийні осади, сірчисті, хлористі, бромисті та інші сполуки дорогоцінних металів.

Види відходів різняться за кількістю дорогоцінних металів, що в них містяться, утворюючи групи бідних та багатих відходів. Вони можуть містити якийсь один дорогоцінний метал або їх суміш. Залежно від цього відходи підрозділяють на такі, що містять золото, срібло, платину, МПГ та змішані. За кількістю вилученого металу, а також по числу найменувань відходів найбільше значення мають відходи із вмістом срібла. Все більшого значення набуває група змішаних відходів, через те, що в більшості своїй вони містять не тільки срібло, золото, МПГ, а також багатий спектр кольорових металів. При цьому деякі кольорові метали мають вартість більшу ніж ДМ. Відходи із вмістом золота, МПГ займають більш скромне місце як за кількістю отриманих металів, так і за кількістю отриманих відходів. Частина відходів через необхідність використання спеціального обладнання та складністю технології переробляється спеціалізованими підприємствами. В той же час на місці утворення повністю переробляють такі відходи, з яких дорогоцінні метали легко вилучаються у формі, зручній для виготовлення відповідної продукції. Наприклад, стружка, обрізки, ошурки та інші відходи, в яких дорогоцінні метали знаходяться в металевій формі, зазвичай переплавляють та використовують там же, де вони утворилися.

Основними постачальниками відходів, що перероблюються підприємствами по виробництву вторинних дорогоцінних металів, є воєнне - технічні засоби, фото- та кінопромисловість, хімічна промисловість, а також поліграфічні, дзеркальні та фармацевтичні підприємства.

14.1 Класифікація відходів

Велика кількість видів відходів і, як наслідок, різноманітність технологій їх переробки, як вторинної сировини, диктують необ-

хідність чіткої їх класифікації. Лом і відходи дорогоцінних металів і їх сплавів (ДМ і З) підрозділяються по найменуваннях металів; по фізичних ознаках – на класи; по хімічному складу – на групи; за показниками якості на сорти, ДСТУ 2250-93.

Клас - одиниця класифікаційного ділення, що визначає лом і відходи ДМ і їх сплавів по фізичних ознаках.

Група - одиниця класифікаційного ділення, що визначає сукупність марок ДМ і сплавів, об'єднаних по механічних і (або) по технологічних властивостях і близьких по хімічному складу. Групами лому і відходів є: марки золота, срібла, платини, МПГ, сплави срібло-золото, срібло-паладій і так далі

Сорт - одиниця класифікаційного ділення, що характеризує лом і відходи ДМ і їх сплавів по видах засміченості і великої.

За способом використання відходи ділять на поточні, оборотні, відвальні і безповоротні втрати.

Поточні відходи утворюються на підприємствах в процесі виробництва.

Оборотні відходи використовуються на підприємствах, де вони утворюються.

Безповоротні втрати - це відходи ДМ і їх сплавів, що утворюються при стиранні, чистовій механічній обробці, чаді металів, незібрані відходи, а також ДМ, використовувані у вигляді фарб, лікарських препаратів і тому подібні.

По фізичних ознаках, відповідно до ДСТУ 2250-93 "Лом і відходи дорогоцінних металів і сплавів. Терміни і визначення", відходи підрозділяються.

Відвальні відходи - це відходи ДМ і їх сплавів, що утворюються на підприємствах в процесі виробництва, подальша переробка яких існуючими технологіями економічно не доцільна.

Вибухонебезпечні - відходи, в яких є вибухові і легкозаймисті речовини, герметично закриті і порожнисті предмети, конструкцій, що містять лід, вологу і іншу рідину, а також лом і відходи, що не пройшли піротехнічний контроль.

Знешкоджувані - лом і відходи ДМ і їх сплавів, очищені від вибухонебезпечних предметів, джерел радіоактивності, отруйних і шкідливих речовин.

Габаритні - відходи, габарити яких відповідають вимогам завантаження металургійних печей.

Негабаритні - відходи, габарити яких не відповідають вимогам завантаження металургійних печей.

Легкі - відходи з низькою об'ємною щільністю (фольга).

Порошкоподібні – відходи ДМ і їх сплавів у вигляді порошку, такі, що утворюються в процесі виробництва.

Класи залежно від хімічного складу діляться на групи. Залежно від виду металу кількість груп різна; кожна перша група є технічно чистим металом, а кожна остання - відходи низькоякісні. Кожну групу підрозділяють на сорти, що характеризують якісні ознаки лому і відходів: зміст металу, ступінь оброблення, габарити, засміченість, табл.14.1.

До першого сорту відносяться найбільш якісні лом і відходи, що не вимагають додаткової підготовки для металургійного переділу. Відходи першого сорту поставляють сортовані по марках сплавів, а при нагоді їх пакетування – в пакетах або ж в пачках або стопках.

Другий сорт - відходи, що складаються із сплавів однієї групи або марки, але засміченість, у яких вище, ніж в першому сорті.

Третій сорт - відходи, що поставляються по групах сплавів, мають засміченість чорними або кольоровими металами більше, ніж в другому сорті.

Віднесення відходів до якої-небудь класифікаційної групи вимагає випробування сировини, яка включає комплекс операцій по відбору і підготовці проби для визначення засміченості, металургійного виходу і хімічного складу.

Таблиця 14.1 – Класифікація відходів дорогоцінних металів

Метал	Клас	Група	Сорт
Золото і його сплави	А - лом і відходи у вигляді частинок розміром не менше 1 мм	I-V	1, 3
		VI	1, 2
	Б – лом і відходи у вигляді тонкого листа, гальванічних покриттів, напилення, тонкого дроту, дрібних частинок розміром менше 1 мм	VII	1, 2
		I	1, 3
	Г – інші відходи	–	–

Продовження табл. 14.1

Метал	Клас	Група	Сорт
Срібло і його сплави	А - лом і відходи у вигляді частинок розміром не менше 1 мм	I, III	1,2
	Б – лом і відходи у вигляді тонкого листа, гальванічних покриттів, напилення, тонкого дроту, дрібних частинок розміром менше 1 мм	I	1,2
		II	1, 3
	Г – інші відходи	–	1, 3
Платина, метали платинової групи (МПП) і їх сплави	А - лом і відходи у вигляді частинок розміром не менше 1 мм	I	1, 3
		II, VII	1,2
	Б – лом і відходи у вигляді тонкого листа, гальванічних покриттів, напилень, тонкого дроту, дрібних частинок розміром менше 1 мм	I, VII	1,2
	Г – інші відходи	–	1, 3

Під засміченістю розуміють наявність механічних домішок (включаючи вологу і масло) в ломі і відходах, під металургійним виходом - вихід ДМ або їх сплавів у відсотках при плавлі шихтових матеріалів. Лом може мати прироблення, тобто деталі із заліза, неметалічного матеріалу, а також кольорових металів і їх сплавів. Ефективність використання вторинної сировини тісно пов'язана з його підготовкою і переробкою, тим більше що понад 60 % заготовлених лому і відходів ДМ здається як низькоякісна сировина. Для отримання якісних металів і сплавів воно повинне бути піддане первинній обробці, під якою розуміють операції піротехнічного і радіаційного контролю, а також сукупність процесів сортування, оброблення і приведення лому і відходів до відповідної маси і розмірів. Правильна класифікація вторинної сировини дорогоцінних металів (ВСДМ) дає ключову інформацію, на підставі якої можна раціонально і обґрунтовано підходити до вибору конкретної технології по його переробці. Із-за численності видів сировини строго вирішити цю задачу навряд чи можливо, тому співіснують багато варіацій підходів, що дозволяють вирішувати різну задачу. Наприклад, проста класифікація - ділення ВСДМ на дві групи: традиційна і нетрадиційна сировина. В деяких випадках пропонується класифікувати ВСДМ по складу основи - метали, пластмаси, кераміка,

комбінації матеріалів. По фізичних ознаках - тверді, компактні, сипкі, рідкі; по елементному складу. По сферах виробництва - лом ювелірних виробів, відходи побутові, електронній, хімічній промисловості. За змістом - бідне (матеріали з неметалічними носіями, що містять менше 1 % Au, 5 % Ag, 2 % МПГ), багате - концентрати і золи.

14.2 Переробка вторинної сировини, що містить ДМ

Основними постачальниками ВДМ є кольорова металургія, приладобудівна і електронна галузі промисловості. Всю сировину можна розділити на декілька видів:

- золотовмісні сплави (50... 60 % Au);
- відбраковані деталі електронної і електротехнічної промисловості (від 0,01 до 20 % Au). У цих деталях золото присутнє у вигляді тонкого поверхневого шару на металевій, пластмасовій, керамічній або змішаній (металокераміка) основі;
- порошкоподібні «сипкі» відходи: зола фарфорових виробництв (25... 35 % Au), шлами золотого електролізу (15...25 % Au) відходи шліфувально-полірувальних відділень ювелірних виробництв (5... 10 % Au). При цьому вміст у відходах, як видимий, має дуже великий діапазон і приведені значення лише показують порядок цифр, але не дійсні значення.

Основними постачальниками срібловмістної сировини є фото- і кіно промислова, хімічна, електротехнічна і радіопромисловості, дзеркальне, годинне і ювелірне виробництва, лікувальні установи. Срібловмістні відходи виробництва фото - і кіно промислової утворюються в процесі виготовлення світлочутливих матеріалів, а в результаті використання кінострічок і фотопаперу утворюються відходи споживання. На підприємства по переробці поступають наступні основні види сировини, що містять срібло %: срібло бромисте 35... 66; срібло сірчисте 45... 65; зола продуктів кіно промислової 45... 52; зола фотопаперу 1,2... 7,0; зола фотоплівки < 0,5.

Відходи хімічної промисловості поступають у вигляді відпрацьованих контактних мас (20... 80 % Ag); відпрацьованих каталізаторів (більше 80 % Ag); шламу (до 80 % Ag); лом апаратури, що містить до 25 % Ag. Утворення срібловмістних відходів відбувається в процесі сріблення дзеркал, ялинкових прикрас і тому подіб-

не У дзеркальному виробництві утворюються наступні відходи, в яких присутній Ag, %: дзеркальний бій 0,05... 0,2; брак ялинкових прикрас 0,2... 0,5; лом сріблястих глеків 10... 25; сукно сріблястих столів (у золі) 40... 50; шлам сріблястих столів 40... 60; сірчисте срібло, що отримується при осадженні срібла з дзеркальних сріблястих розчинів 40... 60.

У відходах поліграфічної промисловості також є срібло, %: сірчисте срібло 45... 64; зола фотопаперу і фотовідбитків 0,4... 4; зола паперових фільтрів 30... 60; хлористе срібло - більше 50; осідання цементного срібла - більше 50.

Відходами ювелірних майстерень і заводів, оброблювальних ДМ, є сміття. Їх підрозділяють на групи за умовами освіти і кількістю присутнього срібла, %: при плавці благородних металів 0,5... 7,0; при механічній обробці 0,05... 3,0; при хімічній і електрохімічній обробці срібла 0,05... 10.

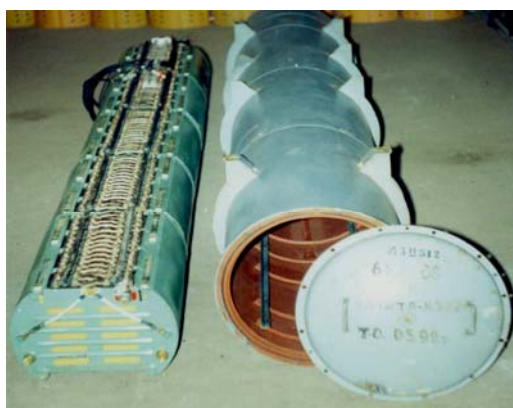
При виробництві годинника направляє на переробку наступні види сировини Ag, %, що містить: срібні припої - від 2,5 до 99,99; срібні контакти 20... 80; тирсу і стружку - від 10 до 70 і ін.

Від лікувальних установ на витягання срібла поступають, %: зола рентгенівські плівки і фотовідбитків - від 0,5 до 50; сірчисте срібло 45... 65. Велика кількість срібловмістної сировини (до 30... 40 % Ag) переробляється у вигляді відходів електронної і електротехнічної галузей промисловості: срібно-цинкові акумулятори, що вийшли з ладу (від 30 до 60 %); контакти, срібні припої (від 2,5 до 99,99 %); металокерамічні композиції 25... 50 %.

Всі відходи срібла можна розділити на два види сировини:

- металеве - сріловмістні сори і золи, оксидні з'єднання срібла, срібло електролізне, срібловмістні браковані вироби і деталі, браковані напівфабрикати у вигляді злитків, прокату, дроту, заготовок, порошків або відходи при їх виробництві;
- лом силових (тягових) срібно-цинкових акумуляторів, браковані або такі, що вийшли з ладу акумулятори або їх елементи (рис. 14.1);
- малогабаритні срібно-цинкові акумулятори і др.;
- неметалічне - бромисте, сірчисте, хлористе срібло;
- шлами фіксажних розчинів і шлами дзеркального виробництва;
- срібловмістні сори, шліфи, зола кино-, фото- і рентгенівської плівки;
- каталізатори срібловмістні, платинові, платино-паладієві і др.;
- шлаки, що містять срібло.

Окрім перерахованих відходів на переробку поступають інші види сировини, що різко розрізняються хімічними і фізичними властивостями.



А

Б



В

А – акумуляторна батарея серії АБ-512; Б – контейнер (корпус) акумуляторної батареї серії АБ-512; В – розбирання елементів акумуляторної батареї серії АБ-543-14.3.

Рисунок 14.1 – Лом срібно-цинкових торпедних акумуляторних батарей:

14.3 Випробування сировини

Однакові види відходів можуть утворитися на різних підприємствах і в різних кількостях, причому маса відходів, що поступають з різних підприємств-постачальників, може коливатися від декількох грамів до декількох тонн. Якщо при цьому врахувати необхідність строгого обліку і фінансових розрахунків, то стає очевидною особливість металургії вторинної ДМ, що полягає в необхідності випробування всіх партій відходів, що містять цінні компоненти. Випробування виконують для точного визначення кількості ДМ в сировині, що поступила, щоб розрахуватися з постачальником; вести строгий облік і контроль збереження ДМ; вибрати якнайкращий метод їх переробки. Всі сипкі неметалічні відходи піддають сушці в електричних печах протягом 3...4 години для видалення вологи і органічних речовин. Від висушеної і охолодженої сировини відбирають пробу на механічному пробовідбірник або уручну залежно від маси і фізичного виду партії. Далі, основну пробу піддають подрібненню, перемішуванню і відбору проміжної проби. Проміжну пробу також подрібнюють, перемішують і від неї відбирають три лабораторні проби - основну, контрольну і арбітражну.

На аналіз відправляють всі основні і до 10 % контрольних проб. Арбітражні проби зберігають 6 місяців. Слід зазначити, що приведена процедура відбору проб придатна за умови, що ДМ рівномірно розподілені в об'ємі аналізованої партії відходів, тобто розподіл підкоряється нормальному закону. Проте в більшості випадків ДМ в ломі не підкоряється нормальному закону розподілу. В цьому випадку аналізовану партію необхідно перевести в однорідну масу (дроблення, подрібнення, истірання і тому подібне). Ця операція дає добрі результати при випробуванні шлаку, шламу і тому подібне, але зовсім не придатна при аналізі на зміст ДМ в ломі, особливо багатокомпонентного, рис.14.2. Приведення такого багатокомпонентного лому в однорідну масу дасть можливість виконати достовірний аналіз даної партії лому, але практично виключає його збагачення, тобто отримання ДМ в чистому вигляді.



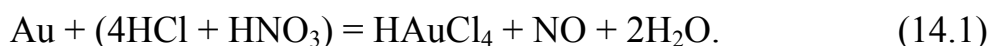
Рисунок 14.2 – Лом радіо- і електротехнічної апаратури

У таких випадках випробування відходів здійснюється методом приймальної плавки з подальшим відбором проміжних проб у вигляді стружки (свердленням). Опробіруємий матеріал разом з шихтою плавлять в тиглі, потім розливають розплав і відбирають головну пробу у вигляді злитка. З поверхні злитків видаляють шлак, який теж проходить випробування, з отриманням проміжної проби. Проміжну пробу ділять на основну, контрольну і арбітражну.

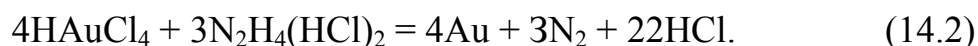
14.4 Переробка вторинної золотовмісної сировини

При переробці вторинної золотовмісної сировини доводиться стикатися з різноманітністю складів, а також із значними коливаннями змісту золота і срібла. Вміст золота і срібла в сировині може змінюватися від 0,001 до 60 %. Кожну партію, що знов поступила, піддають випробуванню. В даний час існує технологія, відповідно до якої золотовмісні сплави направляють на плавку, відходи у вигляді шліфувальних порошків - на розчинення в царській горілці, а відходи у вигляді деталей - на зняття золота в родановому або йодистому розчині. Переробку вторинних золотовмісних сплавів здійснюють в індукційних печах тиглів, в таких же, як і при переробці срібла. Оскільки вміст золота в сплавах, що переробляються, перевищує 50 %, то потрібна невелика кількість флюсів: 10... 30 % від маси шихти. Флюсами служать кальцинована сода і кварцовий пісок. Матеріали завантажують в розігрітий тигель і підвищують температуру до 1200...1250 °С.

Витримують розплав протягом 0,5...1 година і гранулюють, вливаючи поволі у воду. Отримані гранули промивають і поміщають у фарфорові ємності, в яких розчиняють їх царською горілкою (співвідношення азотної і соляної кислот 1:4) при нагріванні до 80...90 °С і періодичному перемішуванні до повного припинення реакції. Розчинення йде по реакції:



Отриманий розчин декантують і відстоюють протягом 4...6 годин для коагуляції AgCl. Осад AgCl відділяють від розчину фільтрацією, сушать і направляють на плавку. З освітленого розчину золото можна виділити осадженням солянокислим гідразином або сірчаноокислим закисним залізом:



Золотовмісний шлак, що утворився, промивають гарячою деіонізованою водою, а потім 10 % розчином NH₄OH для відмивання AgCl з утворенням розчинного у воді комплексу:



Після цього осад промивають 5...10 % розчином H_2SO_4 для відмивання від заліза і міді. Відмивання шламу від срібла, міді і заліза проводять двічі. Отриманий шлам сушать при 150...200 °С, плавлять з селітрою при 1250 °С і розливають в злитки. Злитки прямують на афінаж електролізом. Переробку шліфувальних золото-вмісних порошків починають з того, що шліфувальну порошу після випробування завантажують в реактори для розчинення золота (рис. 14.3). Початкову сировину змочують водою для запобігання пилення, після чого додають розчин азотної і соляної кислот при співвідношенні 1:5. Золото розчиняється протягом 3...4 годин при температурі 80...100 °С.

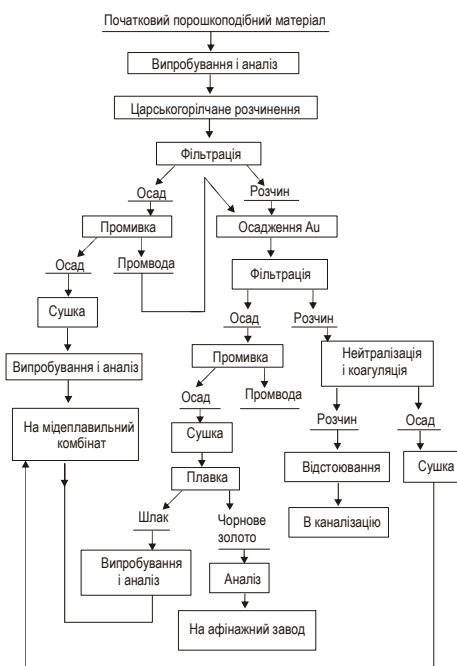


Рисунок 14.3 – Технологічна схема переробки порошкоподібних матеріалів

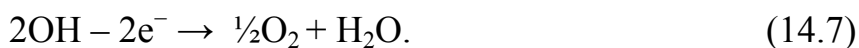
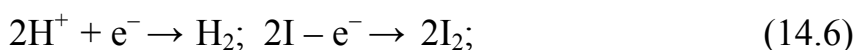
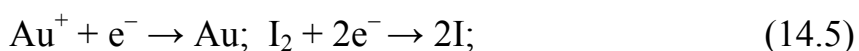
Після закінчення розчинення пульпа з реакторів зливається на нутч-фільтр. Відфільтрований золотовмісний розчин поступає на осадження золота солянокислим гідразиним ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$), що містить мідний порошок, який додається для зменшення загальної кислотності, видалення азотної кислоти і запобігання зворотному розчиненню золота:



Операції осадження і подальшого відстоювання займають близько 5 годин, після чого пульпу зливають для фільтрації у фарфоровий нутч-фільтр. Осад після трьох-чотирьох промивок гарячою водою сушать в електропечі при 100...300 °С і направляють на плавку в індукційну піч. Після плавки отримані злитки направляють на афінаж, а шлак - на подальшу переробку для витягування міді.

Переробка виробів з кольорових металів і сплавів, покритих золотом. У радіотехнічній і електронній промисловості утворюються відходи виробів з кольорових металів і їх сплавів, які покриті золотом. Останніми роками в радіотехнічній промисловості збільшилася кількість відходів, що містять золото на нікелевій, вольфрамовій або молибденовій основах. Товщина золотих покриттів невелика (0,1...24 мкм), проте вміст золота в концентраті на їх основі досягає 20 %. Найбільш перспективною переробкою таких відходів є виборче розчинення золотого покриття. Як інертний розчинник до матеріалу основи можуть бути використані розчини тіомочевини, роданового амонію, ціанідів або йоду.

У останньому випадку використовують розчин йоду у водному розчині йодистого калію. Золото в полійодидному розчині утворює комплекс $K[AuI_4]$ або $K[AuI_2]$. Для зняття золота сировину піддають електрохімічній обробці в полійодидному розчині, що містить 180...250 г/л KI і 200 г/л I_2 . Для розчинення і витягування золота з розчину, що утворився, використовують реактори, в яких анодний і катодний простори розділені за допомогою діафрагми з пористого матеріалу. Найбільше відповідним матеріалом для діафрагми служить кераміка з порами величиною 0,0001...0,001 мм при товщині стінок 8 мм. Пориста діафрагма при електролітичній обробці полійодидного розчину розділяє продукти електродних реакцій і запобігає зворотному розчиненню губчастого золота, що виділилося на катоді в травильному розчині:



Електроди для електрохімічного виділення золота виготовляють із стекловуглецю. Процес електролітичного виділення золота ведуть при напрузі 4...5 В, щільність струму 20...30 А/дм² протягом 2...3 годин, витрата електроенергії 0,2...0,4 кВт·год на 1г золота. Витягування золота досягає 99...99,8 %. Збеззолочені відходи (основа) йдуть, як сировина на виробництво кольорових металів або їх сплавів. Золотий шлак після фільтрації прямує на плавку, а освітлений розчин католиту повертається в процес.

Технологічна схема переробки вторинної срібловмісної сировини (рис.14.4) складається з наступних основних операцій: випробування сировини, плавка в дугових і індукційних печах з відливанням анодів, електролітичне рафінування анодів і отримання катодного порошку (рис.14.5) або переплавка катодного порошку в злитки по ГОСТ 28595-89 (28...32 кг).

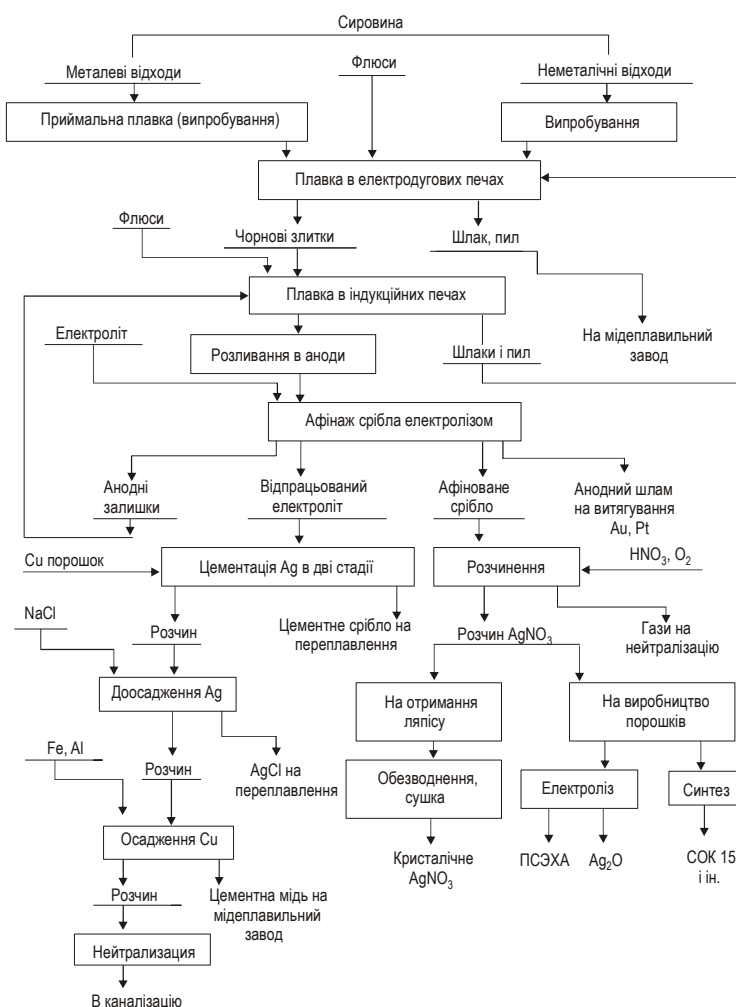


Рисунок 14.4 – Схема переробки вторинної срібловмісної сировини

Метою плавки на лігатурне срібло є переклад срібла з якої-небудь його хімічної сполуки в металеву форму, ошлакування домішок і відділення шлаку від металу, який отримано в результаті плавки. Переклад срібла в металеву форму може відбуватися під впливом температури і в результаті хімічної дії з добавками (флюсами).

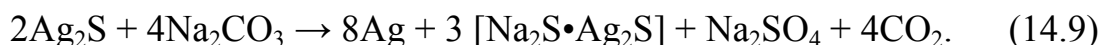


Рисунок 14.5 – Порошок катодний срібний ($\times 1$)

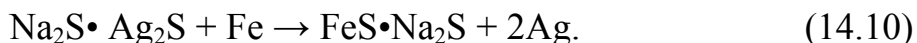
У якості флюсів застосовують вугілля, соду, сірку, залізо, бур, натрієву селітру, пісок кварцовий. При переробці срібловмістних відходів основна кількість сировини знаходиться і вигляді наступних хімічних сполук: бромисте, сірчисте і хлористе срібло. До складу шихти водночас вводять декілька видів відходів в різному співвідношенні. Після цього слідують реакції термічного розкладання вуглекислого срібла з подальшою дисоціацією оксиду срібла:



При плавці сірчистого срібла перша реакція відновлення срібла також забезпечується взаємодією з кальцинованою содою:

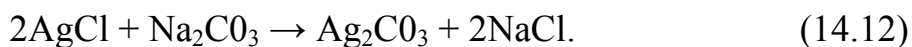
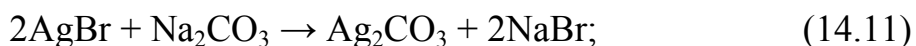


Далі для відновлення срібла із з'єднання $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{Ag}_2\text{S}$ в розплав вводять залізо і відбувається остаточне витіснення срібла з сульфїду:

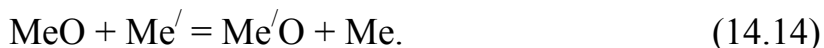


При плавці бромистого і хлористого срібла як флюс застосо-

вують кальциновану соду. При цьому протікають головні реакції обміну:



Для скріплення надлишку заліза в розплав додають порошкоподібну сірку. Звичайне бромисте, сірчисте і хлористе срібло не містить в своєму складі неблагородні метали ні в металевому вигляді, ні у вигляді з'єднань. А такі види відходів як, наприклад, зола, сплави і ін., містять різні неблагородні метали. Тому, якщо відходи цих видів присутні в загальній шихті плавки, то для окислення домішок неблагородних металів додають натрієву селітру, а для того, щоб ошлакувалися оксиди-технічну буру, пісок, скло. При окисленні металевої ванни повітрям або іншими окислювачами спочатку окислюється той метал, що рафінують та який становить основу розплаву з утворенням оксиду, а потім він віддає свій кисень домішкам, які володіють великою спорідненістю до кисню, тобто процес протікає по рівняннях:



Проте срібло при 1100...1200 °С не може бути присутнім в розплаві у вигляді оксиду, оскільки величина $P_{\text{O}_2/\text{Ag}_2\text{O}} > 0,021$ і т.д. Тому відбуватиметься безпосереднє окислення домішок неблагородних металів. При окислювальній плавці в першу чергу окислюється цинк, оскільки він володіє найбільшою спорідненістю до кисню в порівнянні з іншими домішками. В процесі плавки домішки неблагородних металів, в основному цинку і міді, окислюючись, переходять в шлак і поступово накопичуються в нім. Згідно практиці роботи заводів для плавки вторинної срібловмісної сировини застосовують різне співвідношення шихти і флюсів залежно від виду сировини. Для плавки сировини використовують дугові печі (рис. 14.6). Шихту завантажують у відключену від мережі піч при піднятих електродах в певній послідовності: спочатку сировина з содою і з половиною піску, потім акумуляторний лом і далі - частину піску,

що залишилася. Після цього опускають електроди, включають піч і шихта плавиться протягом 1,5 години при 1150...1250 °С. Отриманий розплав виливають в підготовлені виливниці і після охолодження здійснюють відділення металу від шлаку. Чорновий метал містить, %: 70...80 – Ag, 6...10 – Zn, 12...20 – Si; шлак - 0,3...1,5 – Ag, 5...9 – Fe, 1...2 – S, залишок – луги і домішки. Пил містить 1...2 % Ag.

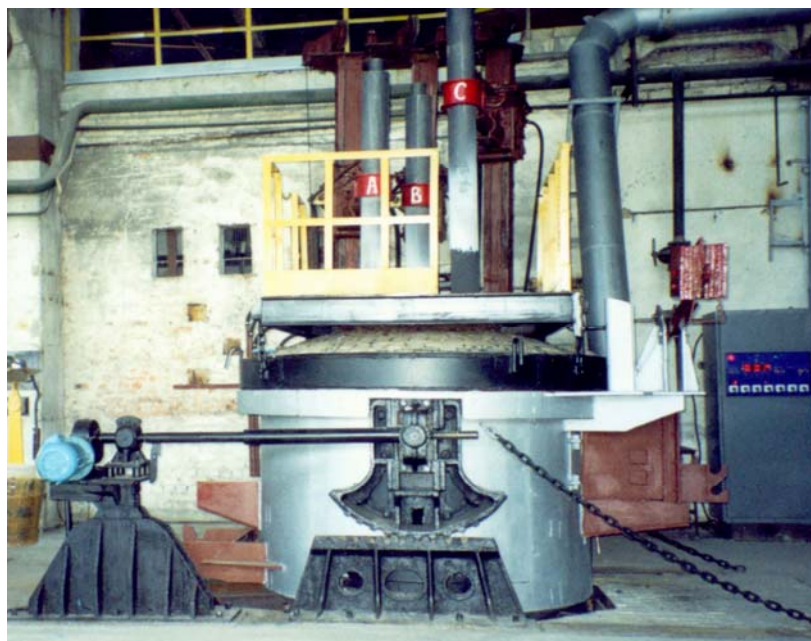


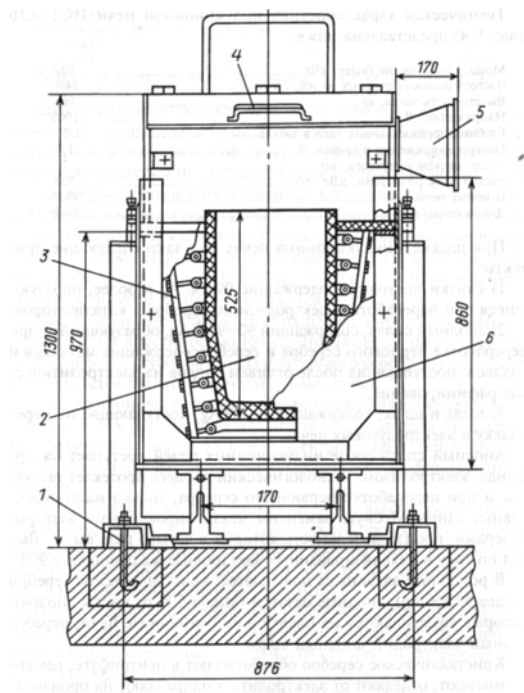
Рисунок 14.6 – Трьохелектродна дугова піч ДСП-1,5

Після охолодження злитки срібла плавлять в індукційних тигельних печах місткістю 160...400 кг (рис.14.7). Друга стадія плавки необхідна для глибшого очищення чорнового срібла від домішок, що не вдається зробити в електродугових печах. У індукційних печах розплавляють металеві срібловмістні відходи, срібло електролізне, каталізатори, злитки, що отримані після плавки в електродугових печах, відходи власного виробництва, кристалічне афіноване срібло. Метою плавки в індукційних печах є переклад металів в однорідний стан, що дозволяє провести його випробування, надання металу бажаної форми (анодів, злитків), ошлакування домішок (додають соду, буру), підвищення вмісту срібла (додають натрієву селітру).

Плавку чорнового срібла ведуть з флюсами при 1050...1150°C під шаром деревного вугілля протягом 2 годин. Де-

ревне вугілля застосовують для оберігання поверхні срібла від контакту з киснем повітря.

Перевагами індукційної тигельної плавки є простота обслуговування, достатньо висока швидкість плавки. Недоліки полягають в тому, що не можна плавити низькопробну сировину: неметалічна сировина, в якій погано наводиться електромагнітне поле і шихта погано розігрівається; не можна провести окислювальну плавку, оскільки тиглі складаються з вуглецю. При застосуванні соди, як флюсу, тиглі швидко руйнуються.



А



Б

А-індукційна піч ІСТ-0,16 (1 – анкери фундаментні, 2 – тигель графітовий або графіто-шамотний, 3 – індуктор, 4 – кришка печі, 5 – патрубок витяжний, 6 - корпус); Б - піч ІЛТ-0,2/250И1.

Рисунок 14.7 – Індукційні тигельні печі для плавки ДМ

При плавці в індукційних печах отримують наступні продукти:

- 1) злитки чистові, такі, що містять 99,8 % Ag і більш, які утворюються при переробці електролізного срібла і каталізаторів;
- 2) анодний сплав, який містить 90...95 % Ag, що утворюється при переробці чорнового срібла і срібловмістних сплавів, які поступають після відливання анодів для електролітичного рафінування (рис.14.8);
- 3) пил і шлак, які містять 1...2 % Ag, що поступають на переплавлення в електродугові печі.



Рисунок 14.8 – Відливання анодів чорнового срібла з печі ICT-0,05

Анодний сплав після індукційних печей поступає на афінаж. Технологічний процес йде так само, як і при переробці первинного срібла, тільки малоефективні ванни Мебіусу замінені механізованими електролізерами, продуктивність яких в чотири рази вище. Вихід по струму в механізованих електролізерах складає 90%.

В результаті афінажу (рис. 14.9 та 14.10) отримують: кристалічне срібло (більше 99,8 % Ag); анодні залишки (вихід 5 % від маси анодів), які повертаються на плавку в індукційні печі; відпрацьований електроліт і анодний шлам. Кристалічне срібло обробляють в центрифугі, де його промивають, відокремлюють від електроліту і направляють на виробництво ляпісу і порошоків. Шлам, в якому міститься близько 9,5 % домішок по відношенню до срібла, після промивки поступає на витягування золота, платини і паладію.



Рисунок 14.9 – Електролізна ванна



Рисунок 14.10 – Катод титановий з осадом срібла

Відпрацьований електроліт, який містить 4...5% Ag від загальної маси срібла, що поступає з анодами, направляють на витягування срібла цементацією на міді. Процес здійснюється в дві стадії: основна цементація і контрольна. Отримане цементне срібло подається на переплавлення з хлористим натрієм. Мідь з розчину осаджують залізом або алюмінієм. З отриманого кристалічного срібла відливають афіновані злитки (рис. 14.11 та 14.12). При розливанні срібла необхідно створювати хорошу відновну атмосферу.



Рисунок 14.11 – Розливання срібла в злитки з печі ІСТ-0,05, частота живлення печі 3 кГц



Рисунок 14.12 – Афіновані злитки Ag 99,99; маса злитка 28...32кг, ГОСТ 28595-89

14.5 Витягування дорогоцінних металів з електронного лому. Особливості і склад електронного лому

На даний час для виробництва ДМ з вторинної металевої сировини все більше використовується багатокомпонентний лом. Проте у зв'язку з складністю переробки такого лому з'явилася необхідність розробки нових технологій, що дозволяють разом з основним металом витягувати і інші метали, що містяться в ломі (Sn, Pb, Si, Al, Ni, Co, Zn, ДМ, леговані сталі і так далі). Витягання і збагачення попутних металів виявилися економічно рентабельними - в результаті можна отримувати додаткові доходи. До багатокомпонентного лому, що важко переробляється, відноситься лом військово-технічних засобів (ВТС); електронно-обчислювальна апаратура.

тура, електроапаратура, різний брак і відходи електротехнічної, електронної, автомобільної і машинобудівної промисловості.

Первинна обробка багатокомпонентного лому зазвичай полягає в його фрагментації, дробленні, подрібненні, що забезпечує розділення металів і неметалічних компонентів з отриманням механічної суміші. Якщо у складі лому є великогабаритні предмети, необхідно передбачити ефективне устаткування для їх розрізання на шматки, які піддаються дробленню. Для дроблення лому часто необхідно мати не одну, а декілька дробарок різних типів, залежно від фізичного стану оброблюваного лому. Як правило, устаткування для переробки металобрухту розроблено на основі збагачувальної техніки. Проте при створенні ефективної техніки для переробки лому необхідно володіти знаннями про специфічні властивості лому, а також можливістю постійного вдосконалення устаткування на основі досвіду його експлуатації. Технологія комплексної переробки такого лому зазвичай включає:

- демонтаж устаткування і попереднє сортування елементів демонтажу (рис.14.13, 14.14, та 14.15);
- подрібнення і сепарацію лому;
- отримання чистих металів і інших продуктів, товарів народного споживання, а також використання отриманої вторинної сировини як додавання до первинної сировини.

Лом і відходи виробництва і споживання продукції радіоелектронних(РЕ) і електротехнічних(ЕТ) галузей промисловості - багате джерело кольорових і благородних металів. Вміст металів в електронному і електротехнічному ломі не нижчий, ніж вміст цих металів в руді. Особлива цінність електронного і електротехнічного лому полягає в тому, що він є багатим джерелом благородних металів(рис. 1.16). Важливим чинником, що свідчить про доцільність переробки складних відходів, слід рахувати також їх шкідливу екологічну дію на навколишнє середовище. Спалювання відходів електронної і електротехнічної апаратури приводить до забруднення атмосфери димовими газами і шкідливими хімічними речовинами, що містять хлористий і фтористий водень, сірчистий газ, з'єднання свинцю і цинку, фенол, етилхлоргідрат, які є токсичними речовинами 1...3 класу небезпеки.



Рисунок 14.13 – Блоковий
демонтаж лому



Рисунок 14.14 – Демонтаж
елементної апаратури



Рисунок 14.15 – Сортування деталей по ДМ і фізичному стану - покриття, сплави, напилення, механічні з'єднання і тому подібне

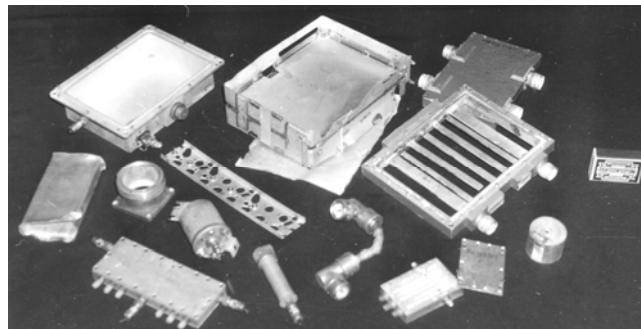


Рисунок 14.16 – Посріблені елементи РЕ - апаратури після видалення компонентів, що не містять ДМ (основа - мідні сплави)

14.6 Технології переробки електронного лому з комплексним витягуванням компонентів

Перспективними технологічними схемами переробки багатокомпонентного лому є такі технології, в яких здійснюється первинна обробка лому механічними методами з метою отримання конче-

нтратів компонентів цього лому - чорних, кольорових, благородних металів, пластмас, дерева, скла. Отримані металеві концентрати сплавляють в аноди і направляють на електроліз з селективним виділенням благородних металів, свинцю і олова в шлам, мідь - на катод, а цинку, нікелю і заліза - в розчин. Подальша переробка шламу дозволяє отримувати метали, що знаходяться в нім, у вигляді металевих продуктів. Відпрацьований електроліт утилізують шляхом його цементації з отриманням цементного осаду з високим вмістом нікелю, заліза, цинкового купоросу, придатного для переробки та ін.

14.6.1 Підготовка сировини до переробки.

За своїми фізичними і хімічними властивостями багатоконпонентний електронний лом не може прямувати в металургійну плавку без попередньої механічної обробки з метою виділення окремих компонентів (або групи компонентів). Механічні методи переробки засновано на використанні різних фізичних властивостей його компонентів. Хімічних перетворень матеріалів при цьому не відбувається. Для отримання концентратів матеріалів зазвичай потрібно декілька переочищень, а часто і комбінації різних методів збагачення. Результати сепарації відходів залежать від таких чинників, як:

- склад і фізичні властивості матеріалів;
- розмір і форма цінних матеріалів, складових лому і відходи, що безпосередньо впливають на якість подрібнення лому;
- вибір способів переробки (по зовнішніх властивостях, різниці в щільності, терті, магнітних і електричних властивостях, змочуваності і ін.);
- взаємопроникнення матеріалів (особливо металів), що визначає можливість отримання механічної суміші.

Багатоконпонентні відходи, як і руди кольорових металів, можна розділити на 3 групи по здібності до збагачування:

1) легко сепаруються, з них економічно вигідно отримувати цінні компоненти різними способами і з достатньо високим рівнем концентрації і подальшим витягуванням ДМ - мікросхеми, транзистори та інші, які вкриті золотом, паладієм або сріблом (рис.14.17);

2) важко сепаруються, з них економічно вигідно можуть бути виділені цінні метали тільки в комбінації механічних, хімічних і інших методів переробки - лом РЕ;

3) зовсім не сепаруються, з них неможливо виділити цінний матеріал

(метал, сплави кольорових металів) будь-якими механічними способами.

В третьому випадку метали можуть бути виділені хімічними засобами, наприклад вилуговуванням з подальшим осадженням з розчинів.

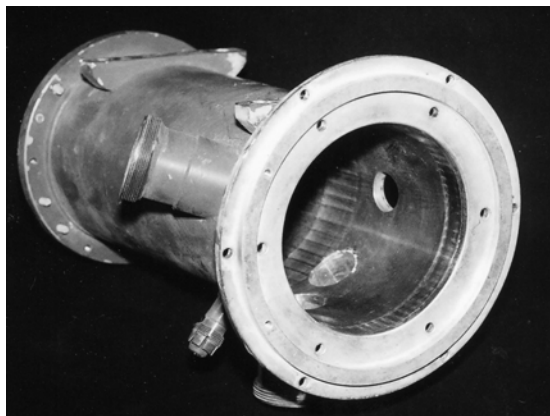


Рисунок 14.17 – Елементи РЕ - апаратури, що легко сепаруються

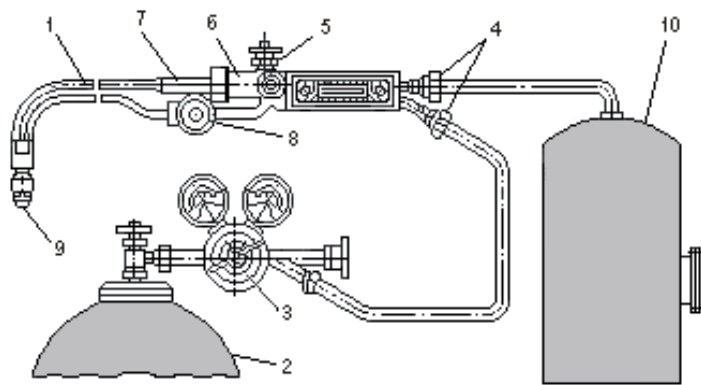
Як технологічні показники різних схем розділення використовують основні технологічні показники збагачення руд: витягування металу в концентрат, вміст металу в концентраті, вихід концентрату і ступінь концентрації. Розглянемо короткі відомості про основні способи збагачення і устаткування, в якому вони здійснюються. Фрагментація, дроблення і подрібнення. Ефективність роботи різних пристроїв збагачення тим вище, чим на дрібніші фрагменти роздроблена початкова сировина. Проте слід зазначити, що процес дроблення найбільш енергетично витратний зі всіх операцій процесів збагачення. Тому в збагачувальній практиці діє правило: не дробити зайвого. При переподрібненні сировини не тільки витрачається надлишок енергії і ростуть експлуатаційні витрати, але і виникають значні труднощі при збагаченні дрібних фракцій.

Основна маса лому і відходів піддається обробленню спеціальними агрегатами (механізмами) - фрагментаторами для розділення лому або відходів як цілого на частини (фрагменти). Застосування того або іншого способу фрагментації визначається фізико-хімічними характеристиками відходів, що переробляються, і найчастіше здійснюється за допомогою різання: вогнем, ножницями, пилами, а також спеціальними розривними пристроями.

Різання відходів вогняними методами супроводжується вели-

кими втратами металу, має низьку продуктивність і відноситься до робіт підвищеної небезпеки. Вона застосовується в основному для фрагментації великогабаритних відходів (теплообмінники, силові блоки і тому подібне) при таких об'ємах переробки, коли застосування інших методів економічно недоцільно. Залежно від вживаної апаратури вогняне різання ділиться на наступні види: киснево-гасова, киснево-газова, електродугова, плазмова.

Киснево-гасове різання здійснюється з використанням рідкого пального - гасу і кисню. Основні елементи апаратури для киснево-гасового різання: різак, балон з рідким паливом, балон для кисню, гнучкі шланги, редуктор і манометри. Газове різання роблять спеціальними апаратами, в яких використовують суміш газу (ацетилен, природний газ, пропан-бутан, метан і ін.) з киснем (рис. 14.18).



1 – різак, 2 – балон з киснем, 3 – редуктор, 4 – ніпель, 5, 8 – вентилі, 6 – інжектори, 7 – камера змішення, 9 – змінний мундштук, 10 – генератор ацетилену.

Рисунок 14.18 – Установка для газового різання

Кисень з балону через редуктор поступає в різак і розгалужується по двох напрямках. Частина кисню використовується для утворення полум'я підігріву. Через основний канал кисень поступає в інжектор. Продуктивність різання електродуги металу в 3...5 разів вище за газове, проте втрати металу з-за окислення різко зростають. Набули поширення наступні види різання електродугою металів: дугове різання металевим або вугільним (графітовим) електродом, киснево - дугове різання і різання з використанням інертного газу.

При киснево - дуговому різанні метал розплавляють електричною дугою і одночасно видувують рідкий метал стислим повітрям.

Для прискорення процесу розплавлення і окислення (згорання) металу при дуговому різанні застосовують кисень, який одночасно інтенсивно окисляє і видаляє розплавлений метал з зони різання.

При дуговому різанні металевим електродом метал, що ріже, розплавляється електричною дугою при максимальному струмі. Металевим електродом можна різати кольорові метали з використанням джерел постійного і змінного струму. При використанні вугільного (графітового) електроду застосовують джерела постійного струму. Одним з різновидів вогняного різання є різання з використанням низькотемпературної плазми. Плазма - іонізований газ, в якому концентрації позитивних і негативних зарядів рівні (квазі-нейтральність). Для отримання низькотемпературної плазми застосовуються високочастотні і дугові плазмотрони - плазмові генератори. У високочастотних плазмотронах (потужність до 1 МВт) плазмоутворююча речовина нагрівається в розрядній камері (зазвичай вихровими струмами). У дугових плазмотронах (потужність 100...10 МВт) плазмоутворююча речовина нагрівається, проходячи через стислу електричну дугу з високою концентрацією енергії.

У сучасній техніці використовують дві схеми плазмоутворення: дуга прямої дії, яка порушується на металі, що розрізає, та який є одним з електродів; дуга побічної (незалежної) дії, що порушується між електродами незалежно від оброблюваного матеріалу (рис.14.19).

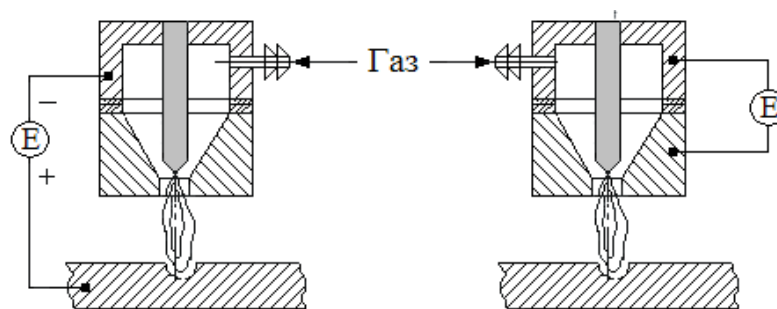


Рисунок 14.19 – Схема роботи плазмотрону з дугою прямої (а) і побічної (незалежної) дії (б)

Для більш повнішого використання енергії дугового розряду доцільно застосовувати плазмову дугу, яка відрізняється високою стабільністю і може досягати великої довжини. Плазмову дугу найдоцільніше застосовувати при різанні відходів,

що мають суцільний перетин без порожнин і проміжків. За наявності повітряних зазорів процес різання нестабільний, що приводить до значної витрати катодних вставок плазмотрону. В даний час використовуються плазматрони з так званими плівковими катодами, які реалізують схему плазмової дуги із стабілізацією. Плівкові катоди гільзового типу мають вставку з металу, який під дією високих температур утворює на поверхні тонку тугоплавку плівку оксидів або нітридів. Ця плівка захищає матеріал катоду від випаровування і подальшого окислення. Здатністю утворювати плівку на катоді володіють такі метали як цирконій і гафній. Тривалість роботи катоду при безперервному режимі роботи з силою струму 250...300 А не перевищує 4...6 год. При циклічному режимі тривалість роботи плівкового катоду різко знижується.

Механічне різання відходів здійснюється на ножицях з паралельними і похилими ножами (гільйотини, алігаторні ножиці, пресножиці і тому подібне). Механічне різання скорочує габаритні розміри відходів для збільшення їх насипної маси. Це дозволяє підвищити навантаження на транспортні засоби, скоротити час завантаження металургійних печей, тобто скорочення часу плавлення відходів і, як наслідок, підвищення продуктивності праці. Різання відходів ножицями дозволяє зменшити ступінь скорочення при операціях дроблення, що збільшує продуктивність устаткування дроблення і його ефективність.

Розміри поперечного перетину металу, що допускається для різання на ножицях, визначаються максимальним зусиллям різання, на яке розраховані ножиці.

Процес різання складається з трьох етапів:

- вдавнення ножів в метал; при цьому зусилля на ніж P поступово збільшується до максимального значення $P_{\max}$. Тривалість цього періоду характеризується коефіцієнтом вдавнення v , рівним відношенню глибини впровадження ножів в метал при вдавненні Z_v до початкової висоти перетину металу h , тобто $v = Z_v/h$;
- власне різання (зрушення металу по площині різання), при цьому зусилля різання зменшується при зменшенні висоти (площі) перетину металу;
- зколювання (відрив) нерозрізаної частини перетину, що залишилася.

Алігаторні ножиці. Для різання відходів застосовують алігаторні ножиці з автоматичним режимом роботи.

У алігаторних ножицях матеріал для різання поміщають в простір між нерухомим і рухомим ножами (рис.14.20).

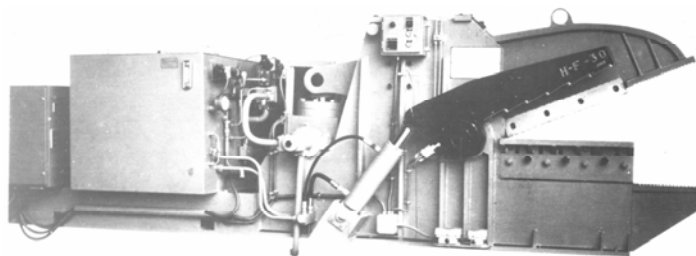


Рисунок 14.20 - Алігаторні ножиці фірми «Хеншель», Німеччина

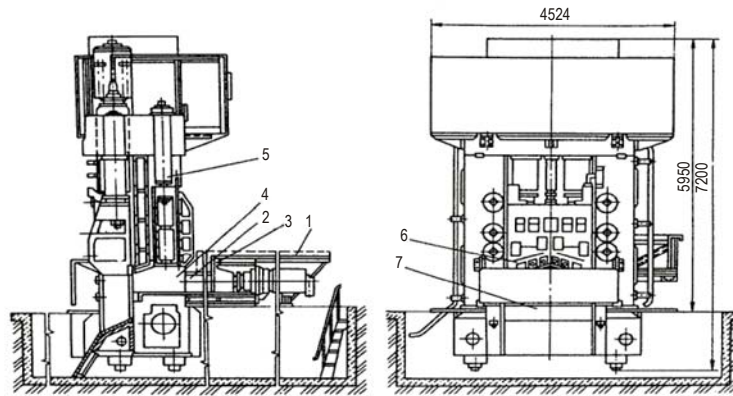
Рухомий ніж приводиться в дію гідроциліндром або електродвигуном через редуктор і муфту, яка оберігає механізм від зломок. Крім того, в маточині великої шестерні, вмонтована муфта включення, управління якої проводиться ножною педаллю. Для утримання рухомого ножа у верхньому положенні конструкцією ножиць передбачено гальмо періодичної дії. У табл.14.2. приведені технічні характеристики алігаторних ножиць.

Таблиця 14.2 – Технічні характеристики алігаторних ножиць, Росія

Параметри	H-313	HA-313	H-315	H-316
Довжина ножа, мм	300	500	600	1000
Число ходів ножа, мін-1	40	40	22	16
Площа перетину металу при різанні, мм ² :				
Круг/квадрат/полоса	60/50/20	600/50/25	100/90/22	130/1200/30
труба	140	140	250	250
швелер	18	18	36	40
Встановлена потужність, кВт	14,0	14,0	14,0	38,0
Маса, т	10,5	10,5	10,0	23,0
Габаритні розміри, м	3,5x1,8x1,4	3,5x1,8x1,4	3,4x1,5x1,5	5,3x2,1x2,1
Параметри	H-2228	HA-2230	H-2231	H-2732
Довжина ножа, мм	630	300	1000	630
Число ходів ножа, мін-1	40	30	20	15÷45
Площа перетину металу при різанні, мм ² :				
Круг/квадрат/полоса	63/56/2	100/90/36	125//110/40	75/60/12
труба	250	300	400	—
швелер	24	40	40	14
Встановлена потужність, кВт	13,0	21,0	42,0	22,0
Маса, т	10,5	10,0	28,0	7,0
Габаритні розміри, м	3,5 x1,8 x1,4	3,4x 1,5x 1,5	5,3 x2,1x 2,1	4,1x4,3x1,9

Ножиці можуть працювати в трьох режимах:

- 1) переривчастий – ніж переміщається вниз або вгору і зупиняється за допомогою кінцевих вимикачів;
- 2) одноразовий – повний різ, тобто рух вниз-вгору ножової траверси ножиць;
- 3) безперервний автоматичний рух вниз-вгору ножової траверси ножиць.



1 – бункер, 2 – завантажувальний жолоб, 3 – гідравлічний штовхач, 4 – камера попереднього стиснення, 5 – гідравлічний притиск, 6 – верхній ніж, 7 – нижній ніж.

Рисунок 14.21 – Гідравлічні ножиці Н-2338 (гільйотинні)

Навісні алігаторні ножиці. Відходи можна фрагментувати не тільки за принципом “сировина до устаткування” (стаціонарне устаткування), але і “устаткування до сировини” (пересувне устаткування). Іноді принцип "устаткування до сировини" вигідніший і єдино можливий, наприклад при фрагментації сплутаних відходів кабелю, довгомірних відходів виробництва або великогабаритних відходів споживання.

Ножиці гільйотинні. Розрізняють два типи гільйотин: без попереднього пресування відходів (рис.14.21) і з пристроєм попереднього пресування – прес-ножиці. Але такий тип устаткування в даний час інтенсивно витісняється у вітчизняній і зарубіжній практиці фрагментації відходів ножицями з попереднім підпресуванням і з автоматичною подачею відходів в зону різання. Це дуже збільшує продуктивність праці, дає стабільні гарантовані розміри фрагментованих відходів і виключає ручну працю. Прес-ножиці широко застосовуються для фрагментації різних видів відходів: висікання негабариту, ємностей, друкарських плат, теплообмінників і тому подібного (рис.14.22).

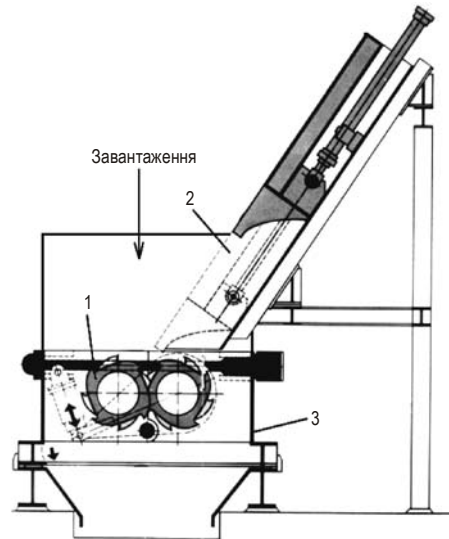


Рисунок 14.22 – Гільйотинні прес-ножиці фірми «Ліндемманн», Німеччина

Гільйотини прес-ножиці складаються із завантажувальної камери прямокутного перетину, гідроциліндрів, маслостанції, електричних шаф і пульту управління. У середині камери двома гідроциліндрами переміщується механізм поперечного підпресування, що здійснює рухи в горизонтальній площині, яку гойдають, і механізм подачі підпресованих відходів під ніж.

Зверху камера закривається кришкою. Над повзуном поперечного підпресування ззаду встановлено нерухомий штовхач лому. При русі повзуна в крайнє заднє положення відходи затримуються штовхачем і потрапляють в камеру. У камері здійснюється підпресування відходів повзуном, який здійснює при необхідності рухи, що гойдають, в горизонтальній площині. Після повного підпресування кришка закривається, ковзаючи по похилій площині повзуна, одночасно зрізуючи виступаючі відходи і додатково деформуючи їх. Підпресовані відходи у вигляді нещільного пакету за допомогою механізму подовжньої подачі направляють в робоче вікно під ніж. Притиск забезпечує додаткове ущільнення відходів і утримує їх по всій робочій частині вікна ножиць в процесі різання. Різання пакету повторюється до приходу механізму подачі в переднє положення. Після цього всі механізми повертаються в початкове положення і здійснюється завантаження нової порції відходів. У комплексі передбачена можливість подачі відходів під ніж в ручному і автоматичному режимах.

Роторні ножиці є різновидом фрагментаторів ножового типу. Фрагментація відходів кольорових металів здійснюється між двома (трьома) роторами, що обертаються, складаються з валів, на які встановлено диски спеціальної форми (рис. 14.23).



1 – ножі, 2 – механізм підпресування, 3 – корпус

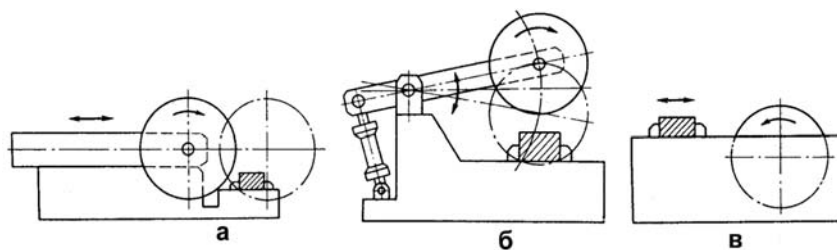
Рисунок 14.23 – Схема роботи роторних ножиць фірми «Ліндемманн», Німеччина

Відомі також фрагментатори з двома роторами, що обертаються назустріч один одному, з дисковими ножами, між якими встановлено нерухомий вал з дисками. Роторними ножицями фрагментують відходи кабельних виробів, стружку; негабарити - ємкості, охолоджувачі; побутовий лом, авто- тракторні радіатори і тому подібне. Роторні ножиці працюють з малими оборотами (до 60¹min⁻¹), що скорочує до мінімуму шум, виділення пилу, небезпеку отримання травм від шматків матеріалу, що вилітають з агрегату, необхідність будівництва дорогих фундаментів. Особливістю роботи роторних ножиць є застосування приводів, здатних працювати на "упор", наприклад гідравлічних. При такому режимі процес різання припиняється, коли досягає попередніх заданих граничних зусиль. Робота на "упор" є необхідною, умовою для захисту роторних ножиць від поломок при попаданні в них недроблених предметів.

Різка пилами. Для приведення в габаритний стан відходів у вигляді блоків, стійких і товстостінних виробів, переробка яких не- ефективна на ножицях через їх малу кількість і великі габарити, за-

стосовують різання пилами.

Залежно від виду ріжучого інструменту розрізняють пили дискові, стрічкові і ножівкові. Існують дискові пили двох типів: з рухомим диском (санчата і маятникові) і стаціонарно встановленим диском пили (рис. 14.24). У пил-санчат привід диска розташований на рухомій рамі з направляючими санчатами. Жорсткість станин, що направляють, і самих санчат виключає бічне биття диску, що є основою гідності цих пил.



а – санчата, б – маятникові, в – стаціонарні.

Рисунок 14.24 – Схеми різання відходів дисковими пилами

У маятникових дискових пил привід диска розташований на рамі-маятнику, яка здійснює рухи, що гойдають. У пилах санчат і маятникових відходи нерухомо кріпляться на столі, а обертаючийся диск пили подається на відходи, що розрізають. На пилах із стаціонарно встановленим диском відходи подають під диск.

14.7 Дроблення і подрібнення

Процеси сортування вимагають обов'язкового розриву зв'язків між компонентами відходів з метою отримання механічної суміші, яку можна потім розділити (сепарувати) відомими способами на метали, сплави, неметали або які-небудь їх комбінації за заздалегідь заданою програмою. У технологічних операціях переробки лому і відходів кольорових металів розрив зв'язків здійснюється дробленням або подрібненням. Для дроблення відходів кольорових металів використовують наступні типи дробарок:

- молоткові, з різними типами роторів і формою молотків;
- ножові;
- млинові;
- щічні;
- спеціальні.

Принципи руйнування лому і відходів аналогічні, як і при руйнуванні руд: роздавлювання, розколювання, злам, зрізання, зтирання, удар. Проте в механізмах для дроблення лому і відходів є досить багато відмінностей від дробарок для рудної сировини.

14.7.1 Молоткові дробарки

Руйнування відходів в молоткових дробарках відбувається за рахунок ударної дії на матеріал рухомих (молотки) і нерухомих (дробильний брус, колосники) робочих елементів дробарки. Молоткові дробарки широко застосовуються на підприємствах для дроблення кускових відходів, стружки, лому кабельних виробів і тому подібного. Залежно від призначення молоткові дробарки умовно можна розділити на дробарки для крупного, середнього і дрібного дроблення. Дробарки крупного дроблення мають потужність приводу більш 400 кВт. Розмір початкової сировини досягає 600×600×1200 мм, отвори в колосникових решітках мають розміри більш 100×100 мм. У молоткових дробарках середнього дроблення потужність приводу складає 100...400 кВт. Розмір початкової сировини не перевищує 600×300×300 мм. Зазори колосникових решіток, зміряні у напрямі обертання ротору зазвичай змінюються від 20 до 80 мм. Молоткові дробарки дрібного дроблення мають потужність приводу менш 100 кВт. Початкова сировина зазвичай не перевищує розмірів 100×100×200 мм. Максимальні розміри продуктів дроблення зазвичай менш 30 мм.

Молоткові дробарки крупного дроблення (рис. 14.25) застосовують на підприємствах, що переробляють габаритні відходи сплавів, що деформуються, і ливарних, і складаються з наступних основних вузлів і елементів:

- подаючого валкового (тракового) пристрою;
- дробильного бруса;
- ротору у формі дисків з молотками;
- колосникових решіток;
- пристрою для видалення недроблених предметів;
- відбійних плит;
- камери витання;
- корпус.



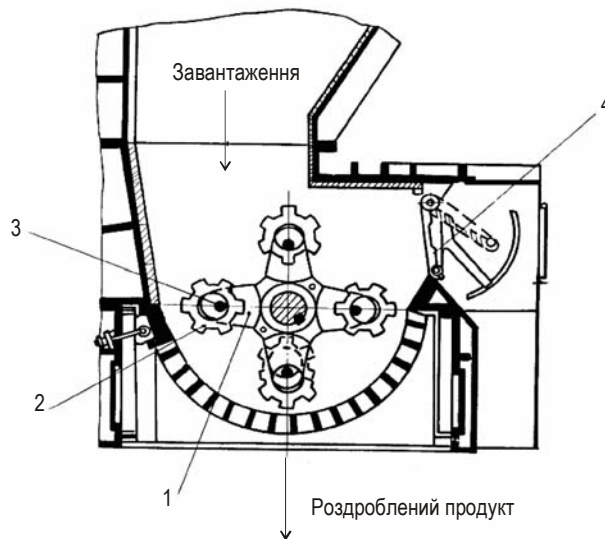
Рисунок 14.25 - Молоткова дробарка крупного дроблення фірми «Ліндерманн», Німеччина

У світовій практиці при дробленні відходів для примусової подачі лому в зону дроблення використовують пристрої двох типів:

- валкового;
- пластинчастого (тракового).

У конструкціях дробарок використовують два варіанти виконання ротору. З погляду характеристик міцності, оптимальним для дроблення кускового лому є суцільний ротор з вільно підвішеними молотками і з примусовою подачею лому в зону дроблення. При цьому молотки повинні мати можливість при ударі втуплюватися в поглиблення ротора. Застосування ж хрестоподібного ротору (Хаммермілс, Беккер) показало, що при експлуатації такого типу дробарок при дробленні кускового лому спостерігається низька експлуатаційна надійність молотків і решіток, і постійна позамежна вібрація агрегату в цілому. Це пов'язано з тим, що при хрестоподібному роторі на дробильному брусі є можливість “відкусити” і помістити в міжхрестовий простір великі фрагменти лому, які ротором захоплюються вниз, а потім відцентровою силою виштовхується на периферію до решіток, наприклад, дробарки фірми «Беккер», Німеччина (рис.14.26.)

У цій ситуації створюється режим розклинювання відкушеного фрагменту лому між ротором і решітками, при цьому значно зростає навантаження на ротор і, як наслідок, зростає амплітуда вібрації.



1 – ротор, 2 – молоток-фреза, 3 – вісь молотку, 4 – шибер для видалення предметів, що не дроблені

Рисунок 14.26 – Молоткова дробарка фірми «Беккер»

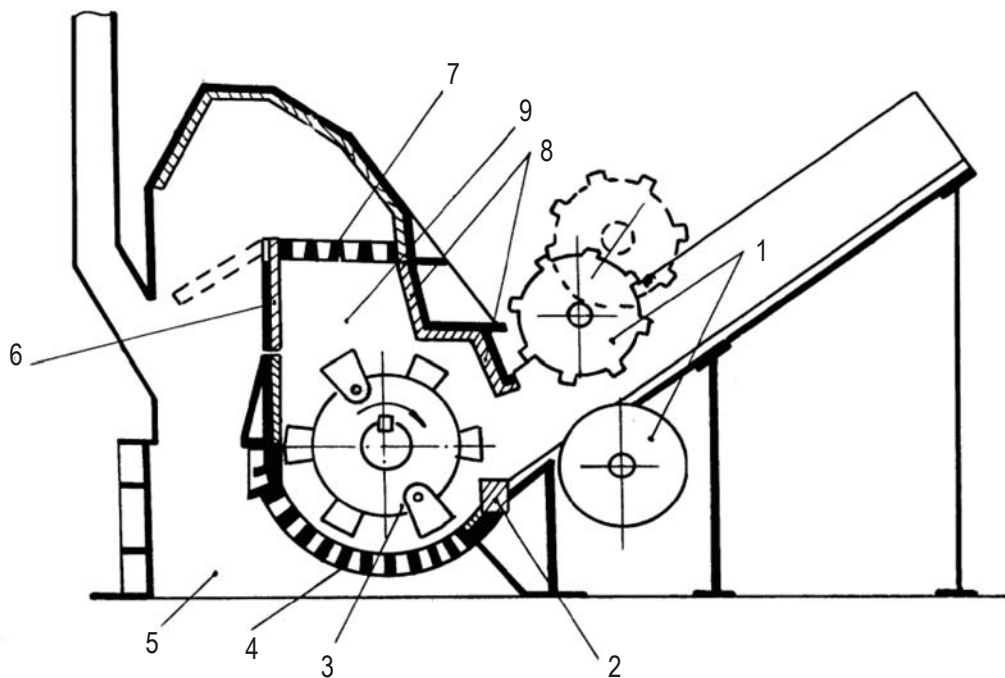
Це пов'язано з тим, що енергія на руйнування “великого” шматка лому дорівнюється або більше енергії, яку запасено не тільки в молотку, а і в роторі в цілому. При цьому спостерігається підвищений знос молотків і решіток. Молоткова дробарка крупного дроблення фірми "Беккер" має наступні конструктивні особливості.

Сировина завантажується пластинчастим конвеєром. Аналогічно дробарці "Хаммермілс" ротор також має хрестоподібну форму, але молотки мають форму кілець із зубами, внутрішній діаметр молотків приблизно в п'ять разів більше діаметру вісі, на яку його насаджено. У дробарках вищеописаних конструкцій діаметр отворів молотків на 15мм більше діаметру осі, тобто перевищує його не більше ніж на 10 %. Пристрій для видалення недроблених предметів виконано аналогічно дробарці "Хаммермілс". Ротор дробарки приводиться до руху через гідromуфту електродвигуном потужністю 1000 кВт. Окружна швидкість молотків складає 78,1 м/сек. Продуктивність дробарки складає 8...12 т/годину при дробленні відходів алюмінієвих сплавів, що деформуються, і ливарних.

З урахуванням вивчення конструкцій вітчизняних і зарубіжних дробильних агрегатів і 30-річного досвіду експлуатації різних дробарок на різних видах відходів ДОННІПЦМ, м. Донецьк, Україна розробив дробильну установку АДЗА 1750-1600 (рис.14.27). Ро-

тор дробарки приводиться в обертання електродвигуном потужністю 800 кВт, частота обертання ротору 10сек^{-1} . Продуктивність дробарки складає 6...10 т/годину при дробленні відходів сплавів, що деформуються, і ливарних. Діаметр ротору рівняється 1750 мм, довжина робочої частини ротору – 1630 мм.

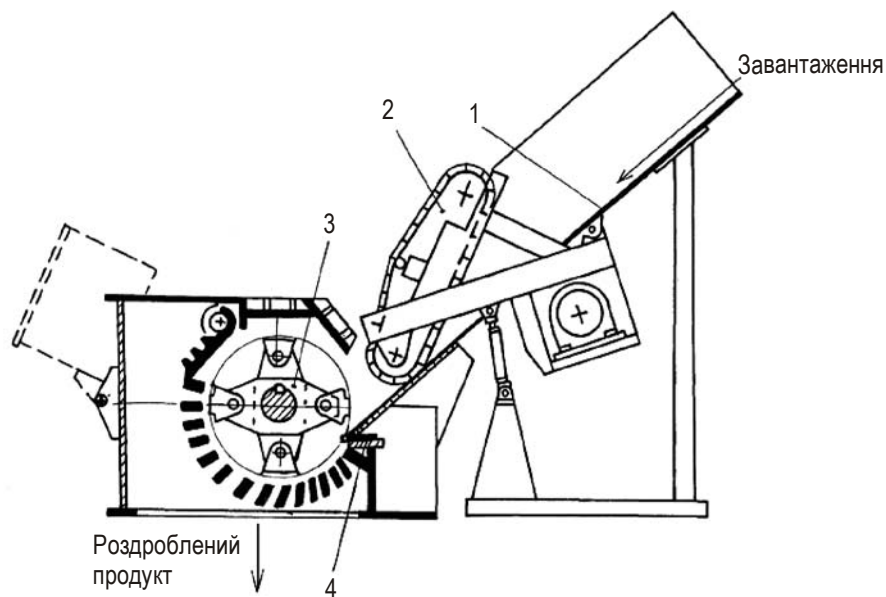
Дроблення відходів кольорових металів відбувається таким чином. Початкову сировину завантажують пластинчастим конвеєром в приймальний похилий жолоб, з якого воно падаючим пристроєм захоплюється, ущільнюється у вертикальному положенні і з регламентованою швидкістю примусово подається в дробарку. Залежно від струму навантаження приводу ротору дробарки швидкість подачі сировини регулюється. Сировина, що подається, руйнується (відкушується) ударами молотків і захоплюється до нижніх розвантажувальних решіток.



1 – валки, 2 – брус дроблення, 3 – молоток, 4 – нижні решітки, 5 – зона розвантаження, 6 – штори для видалення крупних матеріалів, 7 – верхні решітки, 8 – корпус, 9 – камера

Рисунок 14.27 – Установка дроблення АДЗА 1750-1600

Молоткова дробарка крупного дроблення фірми "Хаммермілс" по своєму призначенню і принципу руйнування відходів аналогічна вітчизняній дробарці, але має деякі конструктивні відмінності (рис.14.28).



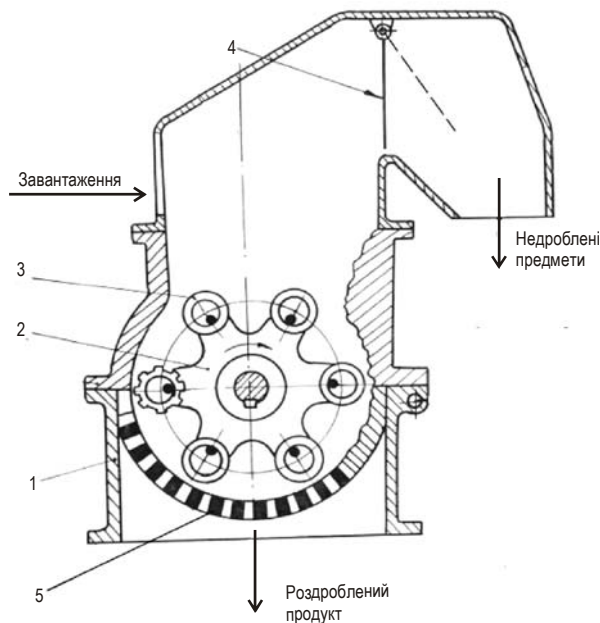
1- жолоб живлення, 2- притискний траковий пристрій, 3- ротор, 4 - брус дроблення
Рисунок 14.28 – Молоткова дробарка «Хаммермілс», США

Подаючий пристрій складається з похилого жолобу, під яким розташовано пластинчастий конвеєр. За допомогою конвеєра лом подається в зону дроблення з швидкістю у функції навантаження на привід ротора дробарки. Ротор дробарки має вид хрестовини. Брус дроблення у формі гребінчастої балки спирається кінцями на корпус дробарки. Ротор дробарки приводиться в рух електродвигуном потужністю 1120 кВт. Окружна швидкість молотків рівна 73,4 м/сек. Продуктивність дробарки складає 10...15 т/годину при дробленні відходів сплавів.

Сировина завантажується пластинчастим конвеєром. Аналогічно дробарці "Хаммермілс" ротор також має хрестоподібну форму, але молотки мають форму кілець із зубами, внутрішній діаметр молотка приблизно в п'ять разів більше діаметру осі, на яку він посаджений. У дробарках вищеописаних конструкцій діаметр отворів молотків на 15 мм більше діаметру осей, тобто перевищує діаметр осі не більше ніж на 10 %. Пристрій для видалення недроблених предметів виконаний аналогічно дробарці "Хаммермілс". Ротор дробарки приводиться в рух через гідروмуфту електродвигуном потужністю 1000 кВт. Окружна швидкість молотків складає 78,1 м/сек. Продуктивність дробарки складає 8...12 т/годину при дробленні відходів сплавів, що деформуються, і ливарних.

Молоткові дробарки середнього дроблення застосовуються при дробленні стружки, легких відходів кольорових металів, побутового лому, хлібних форм, радіаторів двигунів внутрішнього згорання і трубчастих конструкцій, намотувальних пристроїв, електричних машин малої потужності, відходів кабельних виробів, елементів радіоапаратури і тому подібного.

Молоткова дробарка середнього дроблення СМД-135 складається із зварного корпусу і кришки, ротору з шарнірно підвішеними кільцевими молотками, колосникових решіток, приймальної камери, штори, пастки для предметів, що не подроблені (рис. 14.29).



1 – корпус, 2 – ротор, 3 – молотки, 4 – заслінка для викиду не дробленого, 5 – решітка
Рис.14.29 Молоткова дробарка середнього дроблення СМД-135, Україна

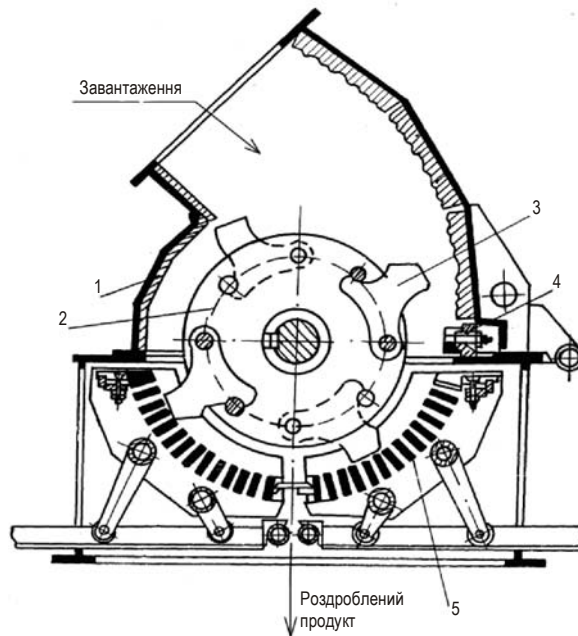
Відходи кольорових металів завантажуються через люк приймальної камери і ротором захоплюються до колосникових решіток. Руйнування відбувається ударами молотків, а також при ударі відходів об броньові плити або зрізанням між елементами колосникових решіток і молотками. При попаданні недроблених предметів вони викидаються в приймальну камеру і, відбиваючись від її верхньої частини, відхиляють шторку і потрапляють в пастку для недроблених предметів. Заміна зношених молотків і інших елементів дробарки проводиться поворотом кришки щодо корпусу навколо осі. При цьому камера дроблення стає доступною для ремонтних робіт.

Основні технічні дані дробарки СМД-135:

Діаметр ротору, мм	1250
Довжина ротору, мм	1600
Окружна швидкість молотків, м/годину	33
Встановлена потужність, кВт	250
Продуктивність при дробленні стружки, т/годину	3
Габаритні розміри без приводу, м	3,0х3,1х5,0

Для дроблення вьюноподібної стружки алюмінієвих сплавів застосовується також дробарка з кільцевими молотками західнонімецької фірми "Беккер". Конструктивно вона аналогічна дробарці СМД-135, але потужність двигуна складає 400 кВт.

Конструкцію молоткової дробарки середнього дроблення СМД-146 наведено на рис. 14.30).



1 – корпус, 2- ротор, 3 – молоток, 4 – решітка

Рисунок 14.30 – Молоткова дробарка СМД-146, Росія

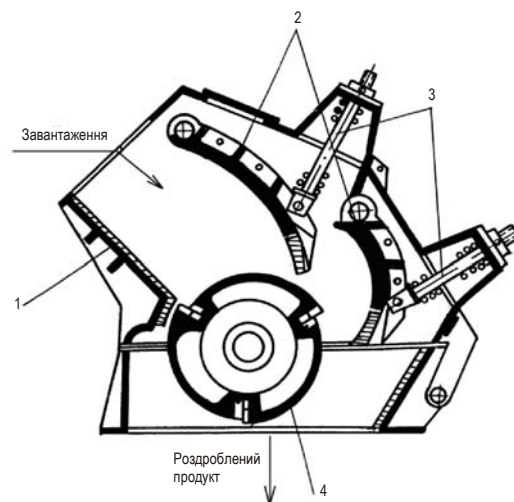
Корпус дробарки є зварною конструкцією. Він служить опорою для всіх вузлів і є роз'ємним у горизонтальній площині. В середині корпусу дробарки встановлено футеровані плити. Передня стінка верхньої частини корпусу зігнута за кривою, що наближається до логарифмічної спіралі, і разом з футерованою плитою утворює нерухому відбивну плиту. Верхня частина корпусу дробарки з боку передньої стінки, маючи шарнірне з'єднання з нижньою частиною корпусу, легко перекидається і відкриває доступ до ротору для зміни зношених молотків. Корпус обладнано люками для монтажу або

заміни колосникових решіток. Ротор зібрано з окремих дисків, які закріплено на валу шпонкою. Між дисками на осях шарнірно в шаховому порядку підвішені молотки. Дробильний брус є балкою, яку розміщено під броньові плити в гніздах станини. Робоча поверхня дробильного бруса збережена від зносу футеровкою. Для регулювання величини зазору між молотками ротору і дробильним брусом останній переміщається в горизонтальному напрямі паралельно його осі. Колосникові решітки є зварним каркасом, усередині якого на бічних стінках є пази. У пази вставляють кінцями колосники. Між колосниками розташовано вставки, що визначають величину зазору. Кожні решітки кріпляться на двох поперечних стрижнях до бічних стінок станини. Решітки мають опорні катки для висунення з корпусу при заміні колосників. Положення колосникових решіток усередині станини регулюється. Ротор дробарки приводиться в рух через клиноременну передачу електродвигуном потужністю 132,5 кВт. Окружна швидкість молотків складає 39,25 м/сек.

Відходи (побутовий і дрібнокусковий лом) безперервним потоком подаються в дробарку зверху через завантажувальну лійку. Ударами молотків відходи дробляться і відкидаються на відбійну плиту, на якій додатково подрібнюються. Подальше дроблення відходів здійснюється між дробильним брусом, колосниками і молотками. Розвантаження роздробленого продукту з робочої зони дробарки відбувається через щілини колосникових решіток під ротором. Продуктивність дробарки складає приблизно 2 т/годину при дробленні відходів кабельних виробів з мідними і алюмінієвими струмонесучими жилами.

Молоткові дробарки фірм "Ліндемманн" і "Беккер" призначено для дроблення легких відходів з різних металів сплавів і складаються з корпусу, ротору із закріпленими на ній молотками або ударними кільцями (за принципом конструкції дробарки СМД-135), спеціального пристрою для виведення недроблених предметів. Колосникові решітки мають декілька виконань, що дозволяє отримати необхідну величину роздрібнюваного матеріалу. Дробарки мають масивний маховик для збільшення інерційного моменту ротору. Для зв'язку двигуна з ротором застосовано гідравлічну муфту, яка оберігає привід при заклинюванні ротору.

Роторні відбійні дробарки працюють за ударною схемою руйнування відходів і застосовуються при переробці шлаків, відходів металів з малим значенням величини ударної в'язкості, наприклад, керамічні і скляні радіо-електроелементи, термопластмасові компоненти і тому подібне. Конструктивно роторні дробарки виконують з горизонтальним розташуванням ротору, на якому встановлено нерухомі ножі (била). Роторна дробарка зазвичай складається з корпусу із завантажувальною лійкою, опорної рами, одного або двох роторів, що обертаються, відбійних плит, механізму для регулювання зазору і приводного пристрою, наприклад, роторна дробарка СМД-86 Вихсунського заводу дробильно-розмельного устаткування, Росія (рис.14.31). Це є камерна дробарка, з одним ротором та двома шарнірно підвішеними відбивними плитами під кутом $20...30$ і 90° .

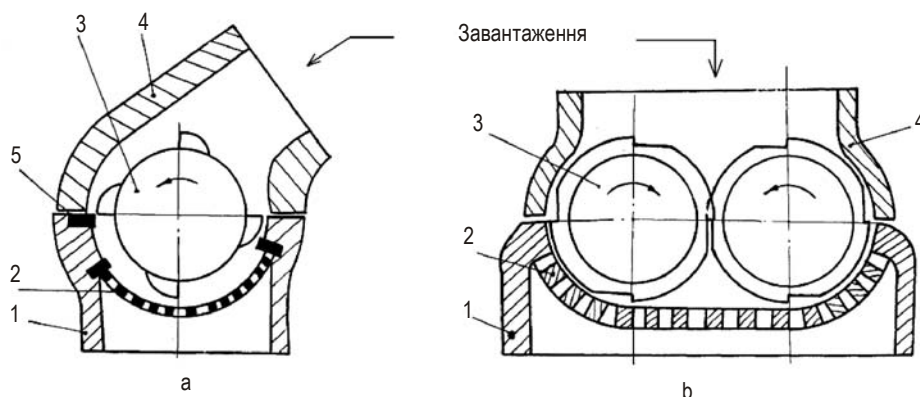


1 – корпус, 2 – відбійна плита, 3 – амортизатори, 4 - ротор
Рисунок 14.31 – Роторна дробарка СМД-86, Росія

Профіль відбивних плит виконано по логарифмічній спіралі так, щоб при мінімальній щілині кут падіння основного потоку відходів на першу плиту складав 15° і шматки потрапляли на приймальний лоток, чим забезпечується багатократне повернення їх для повторних ударів і досягнення високого ступеня скорочення. При збільшенні ширини вихідної щілини знижується ступінь скорочення. Цей ефект посилюється тим, що потік відображених шматків потрапляє на ротор ближче до вихідної щілини, в результаті зменшуються повторні удари. Завдяки цьому збільшується діапазон ре-

гулювання ступеня подрібнення. Друга відбивна плита має також профіль логарифмічної спіралі, але кут падіння на неї відходів складає 10° , і шматки прямують на ротор з максимальним їх проникненням в робочу зону. Нижні кінці відбивних плит мають змінну футеровку і клинові кріплення на штирях, а також забезпечені пружинами і поворотно-регулювальними пристроями з гумовими амортизаторами. Пружина повертає плиту в початкове положення при її відкиданні під дією ударів і скорочує час і величину розкриття вихідної щілини. Дробарка приводиться в рух через кліноременну передачу електродвигуном потужністю 110 кВт. Окружна швидкість змінюється зміною шківів на валу. З дробаркою поставляються додаткові шківви, що забезпечує отримання окружних швидкостей ротору в діапазоні 20...35 м/сек. Різні відходи після дроблення, подрібнення набувають певного розміру і форми зерен. Подальше збагачення може здійснюватися грохоченням, гравітаційними, магнітними або іншими методами.

Ножові дробарки підрозділяють на одновалкові і многовалкові, які працюють за принципом того, що зрізає, що наступає при деформації зрушення. На ножових дробарках руйнують відходи кабельних виробів, намотувальні елементи, плати, радіолампи і лампи розжарювання і інші види відходів кольорових металів з великою ударною в'язкістю. Конструктивно дробарки складаються з наступних елементів: корпус, колосникові решітки, вал з ножами, кришка, нерухомі ножі (рис. 14.32).



а – одновалкова, б – двохвалкова; 1, 4 – корпус, 2 – решітка, 3 – вал з рухомими ножами, 5 – ніж нерухомий

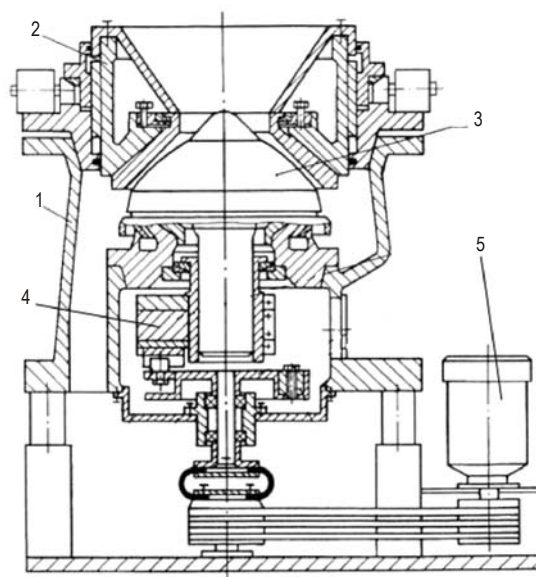
Рисунок 14.32 – Ножова дробарка

Конусні-інерційні дробарки КИД (рис.14.33) застосовуються для розкриття відходів кольорових металів з метою подальшого розділення механічної суміші з скла, пластмаси і інших матеріалів з низькою ударною в'язкістю (крихкістю) від металевих складових, які мають, як правило, велике значення ударної в'язкості. При цьому характер руйнування цих матеріалів різний: крихкі матеріали подрібнюються в пилоподібну фракцію, а кольоровий метал майже не руйнується, але деформується.

Робочим органом конусно-інерційної дробарки є рухомий конус, що дробить, який розміщено ексцентрично, усередині рухомого конусу (чаші).

Роздавлювання, розвальцьовування, злам і стирання шматків матеріалу, що знаходяться в робочому просторі, здійснюється в результаті руху внутрішнього конусу. Процес дроблення відбувається безперервно при послідовному переміщенні зони дроблення по колу конусів. Роздроблений матеріал під дією власної ваги розвантажується через вихідну щілину.

Номінальний розмір найбільших шматків матеріалу, які можуть бути завантажені в дробарку, визначається радіальною шириною приймального отвору. Крупність роздробленого продукту і продуктивність дробарки даного типу залежать від ширини вихідної щілини



1 – корпус, 2- чаші, 3 – конус, 4 – дебаланс, 5 – привід
Рисунок 14.33 – Конусно-інерційна дробарка типу КИД, Росія

Основна відмінність КИД від відомих конусних дробарок полягає в тому, що приводом конусу, що дробить, замість ексцентрикового механізму використовується збуджувач дебалансного типу. Механізм приводу кінематично не замкнуто. Він дозволяє конусу, що дробить, обливатися по нерухомій чаші навіть за наявності деякої еліпсної футеровки.

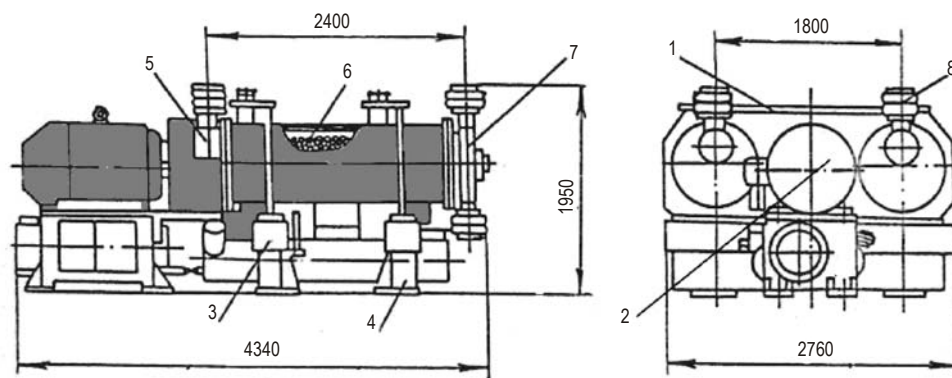
Нижче приводяться технічні характеристики дробарок типу КИД двох типових розмірів:

	КИД-300	КИД-900
Діаметр конусу, що дробить, мм	300	900
Максимальна крупність завантаження, мм	20	70
Максимальна крупність готового продукту, мм	2,0	6,0
Продуктивність, т/годину	1,5	65
Електродвигун приводу дробарки:		
потужність, кВт	10	160
Маса дробарки, т	2	20
Габаритні розміри, мм:		
довжина	1300	3210
ширина	800	1890
висота	1450	2210

Дробарка ізольована від фундаменту системою м'яких амортизаторів. Корпус дробарки грає роль "ковадла", по якому завдає ударів рухомий конус, що дробить. Електродвигун через спеціальну приводну систему надає дебалансу круговий рух. Під дією відцентрової сили інерції дебалансу конус, що дробить, притискається до чаші нерухомого конусу і обливається по ній. При такому русі конусу, що здійснює коливання за типом конічного маятника, також генерується відцентрова сила інерції і рівнодіюча обох відцентрових сил є силою дроблення, яка роздавлює матеріал, що завантажується в камеру дроблення. В процесі дроблення безпосередньому контакту (наближенню) конусу до чаші перешкоджає опір шару матеріалу. Цей опір врівноважує силу, що дробить, яка залежить від кінцевої величини матеріалу. Міняючи величину відцентрової (що дробить) сили, можна у відомих межах регулювати крупність продукту дроблення. Таким чином, в дробарках КИД крупність продуктів дроблення, на відміну від конусних дробарок, не визначається вихідною щільною. У цих дробарках під номінальною вихідною щільною розуміється сумарний (з двох діаметрально протилежних

сторін) зазор між футеровками конуса і чаші до пуску дробарки в хід. Він впливає в основному тільки на продуктивність дробарки.

Застосування барабаних млинів (галтувальних барабанів) пов'язано з необхідністю очищення поверхні кольорових металів від флюсів, оксидів, землистого сору і тому подібного (наприклад, при переробці шлаків). У барабані млина знаходяться подрібнюючі (що очищають) тіла – сталеві кулі або стрижні. Звідси ще одна назва цих млинів – кульові або стрижньові. Млин є зазвичай циліндровим барабаном, в який завантажують дроблений матеріал і тіла подрібнення - кулі або стрижні (рис.14.34).



1 – помольні камери, 2 – вібробуджувач, 3 – опори з амортизатором, 4 – рама, 5 – станція мастила, 6 – завантажувальний люк, 7 – розвантажувальний люк, 8 – еластичні з'єднання

Рисунок 14.34 – Кульовий вібраційний млин

Класифікацію (грохочення) по розміру грудок проводять в апаратах-грохотах, в яких подрібнена сировина проходить через одне або декілька просіваючих поверхонь (решіток), при цьому отримують підрешітний і надрешетний продукти.

14.8. Сепарація

Для розділення частинок матеріалу застосовують різні види сепарації. Магнітна сепарація (МС) є процесом розділення в магнітному полі. Її засновано на використанні відмінностей в магнітних властивостях цих частинок. Методи МС можуть бути використані для виділення з багатокomпонентних відходів залізистих, марганцевих, мідно-нікелевих, вольфрамових та інших частинок. Матеріал, що сепарується, зазвичай подрібнюється до фракції $-0,1$ мм

(50...100 %). Процес може здійснюватися в рідкому і газоподібному середовищах. Часто МС здійснюють послідовно в слабкому і сильному магнітному полі. У слабкому магнітному полі 80... 120 кА/м (1000...1500 Е) виділяють чорні метали у вільному вигляді крупністю до 100 мм і більш і кольорові метали з приробленнями заліза. Сильне магнітне поле використовується для витягання з матеріалу залізовмісних бронзи і латуні, а також інших немагнітних матеріалів з приробленнями заліза. Ефективність процесу визначається вмістом в бронзі і латуні заліза і марганцю, кількість яких повинна забезпечити прояву парамагнітних властивостей. Електродинамічна сепарація (ЕДС) полягає в силовій взаємодії змінного магнітного поля з вихровими струмами, що індукуються в електропровідному тілі. Основна характеристика, по якій здійснюється розділення сировини при ЕДС, - електропровідність частинок матеріалу, що сепарується, яка обумовлює відмінність їх силової взаємодії з магнітним полем.

По конструкції електродинамічні сепаратори підрозділяють на чотири види:

- 1) з магнітним полем, що обертається;
- 2) з магнітним полем, що біжить;
- 3) з неоднорідним змінним магнітним полем;
- 4) сепаратори, в яких сила взаємодії виникає при переміщенні електропровідних частинок щодо магнітного поля постійних магнітів з полярністю, що чергується.

Найбільш широке застосування знайшла ЕДС в магнітному полі, що біжить. Магнітогідродинамічна сепарація (МГС) – електромагнітний гравітаційний процес збагачення, в якому розділення частинок по щільності (з урахуванням магнітної сприйнятливості) здійснюється магнітними методами. Розділення матеріалів здійснюється у феромагнітній рідині.

Електрична сепарація (ЕС) є процесом розділення частинок матеріалів в електричному полі, який засновано на відмінності їх електричних властивостей. Краще всього збагачувати цим способом матеріал крупністю 0,1...2 мм. Розділення здійснюється по таких характеристиках, як електропровідність і діелектрична проникність. Проводиться процес в повітряному середовищі.

14.8.1 Магнітна сепарація

Сильномагнітні (ферромагнітні) матеріали збагачують в магнітних сепараторах з відкритими багатополюсними системами, які розташовано в площині або по циліндровій поверхні (барабани, шків). Слабомагнітні матеріали збагачують в сепараторах із замкнутими магнітними системами. Слід зазначити, що для збагачення дрібних відходів кольорових металів (менш 30 мм), що мають тенденцію до зчеплення один з одним, найбільш доцільно використання барабанних сепараторів з чергуванням полюсів по утворюючій і периметру барабана. При русі матеріалу щодо багатополюсної системи барабанного сепаратору відбувається переорієнтація магнітних частинок з частотою f , Гц:

$$f = \frac{1}{2} \frac{V}{S}, \quad (14.15)$$

де V – швидкість переміщення барабану або стрічки щодо полюсів, м/сек;
 S – крок полюсів, м.

Отже, багатополюсна магнітна система створює магнітне поле, що біжить, з частотою, визначуваною формулою. Переорієнтація, або перемішування магнітного матеріалу, на поверхні барабану сприяє видаленню з об'єму матеріалу немагнітних частинок.

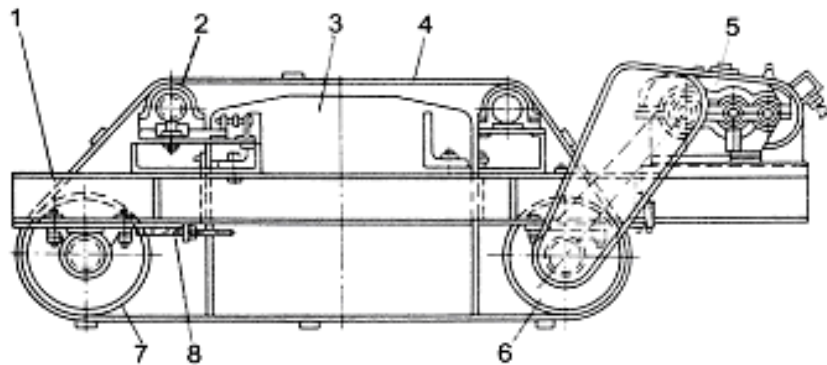
Так, при обеззалізуванні стружки в магнітних сепараторах типу 4ПБС-63/200 в одну стадію вміст алюмінію в магнітному продукті складає до 28 %, при сепарації в дві стадії – до 16 %, а вміст заліза в стружці – 0,6 і 0,4 %, відповідно. Частота обертання барабану сепаратора складає $0,35 \dots 0,7 \text{ сек}^{-1}$, крок полюсів магнітної системи 150...200 мм і частота магнітного поля 48 Гц. При таких параметрах відбувається тільки переорієнтація і частковий розрив найбільш довгих флокул. Проте цього недостатньо для повного видалення немагнітних частинок, що заплуталися між флокулами магнітного матеріалу. При обеззалізуванні кускових матеріалів не спостерігається утворення магнітних флокул, що властиво матеріалу типу стружки. Крім того, магнітне перемішування матеріалу в сепараторові сприяє передчасному відриву магнітних частинок і попаданню їх в немагнітний продукт. Тому видалення заліза з кус-

кових матеріалів доцільно здійснювати на магнітних сепараторах без чергування полярності полюсів. Для видалення магнітних матеріалів з продуктів роздробленого лому і відходів кольорових металів (броньованого кабелю, сталі, алюмінієвого дроту, поршнів, автомобільного лому) застосовують шківні електромагнітні сепаратори (залізовідкремлювачі) типу Ш, які є стрічковим конвеєром, в приводному барабані якого змонтована много- або двополюсна електромагнітна система з полюсами, полярність яких чергується по створюючій барабану. Обмотки шківів харчуються від джерела постійного струму. Секції електромагнітної системи нерухомо закріплені на валу, який через редуктор обертається двигуном. Ефективність роботи електромагнітного шківу залежить від маси, геометрії і магнітної сприйнятливості витягуваних магнітних матеріалів, а також щільності матеріалу, що транспортується, і швидкості руху стрічки конвеєра. Випускають три типових розміри (табл. 14.3) сепараторів для різної ширини стрічки конвеєра при оптимальній швидкості 0,82м/сек. Мінімальна маса витягуваного шматка 0,05 кг. Іншим різновидом сепараторів є залізовідкремлювачі підвісні саморозвантажні типу ПС. Сепаратори ПС призначені для витягання і видалення феромагнітних предметів з сипких немагнітних матеріалів, зокрема з лому і відходів кольорових металів.

Таблиця 14.3 – Технічна характеристика шківних електромагнітних сепараторів

Тип сепаратору	Ш65-63в	Ш100-80в	Ш140-100в
Напруженість магнітного поля на відстані 10мм від поверхні полюсу, кА/м:			
на краю полюсу з боку зазору	115	160	170
в середині зазору	105	105	75
Частота обертання максимальна, сеік ⁻¹	1	0,8	0,8
Напруга живлення постійного струму, В	110	110	220
Споживана потужність, кВт	2,0	4,0	7,0
Товщина шару матеріалу на конвеєрі, мм	170	250	200
Маса, т	0,9	2,7	4,2

Сепаратор ПС (рис. 14.35) складається з наступних основних вузлів: рами, електромагнітної системи, приводного і натяжного барабанів, стрічки, приводу.



1 – рама; 2 – проміжні барабани; 3 – електромагнітна система; 4 – транспортна стрічка; 5 – привід; 6 – привідний барабан; 7 – натяжний барабан; 8 – натяжний гвинт

Рисунок 14.35 – Сепаратор електромагнітний підвісний саморозвантажний ПС

Електромагнітна система складається з обмоток (катушок), що намагнічують, з сердечниками і полюсними наконечниками, через які магнітний потік підводиться до робочого зазору. Полюсні наконечники є одним з полюсів електромагнітної системи і утворюють одну з поверхонь робочого зазору сепаратору. Полюсні наконечники з'єднуються з сердечником безпосередньо, або через проміжні елементи магнітопроводу, звані ярмом. Катушки, що намагнічують, намотуються мідними або алюмінієвими проводами, покритими ізоляційним шаром. Для підвищення вологостійкості і дії пороши обмотки просочуються спеціальними складовими і захищаються від механічних пошкоджень металевими екранами. Живлення обмотки електромагніту здійснюється від джерела постійного струму напругою 110 В (220 В). Сепаратори типу ПС (табл.14.4) випускаються в двох варіантах: для установки над стрічкою транспортуючого конвеєра перпендикулярно його подовжній вісі (рис.14.36) і під кутом над барабаном транспортуючого конвеєра, при цьому подовжні вісі конвеєру і сепаратору співпадають (рис.14.37).

Найбільш переважною є установка сепаратору над барабаном в зоні розвантаження матеріалу, оскільки матеріал в даному випадку знаходиться в розпушеному стані, як би в псевдозваженому.

Вельми ефективною з погляду економії електроенергії і можливості роботи у форсованому режимі є схема роботи сепаратору в імпульсному режимі спільно з металошукачем. При цьому над стрічкою конвеєру до сепаратору встановлюється датчик металошукача, який з попередженням фіксує наявність в матеріалі феромагнітних включень, що транспортуються, і подає сигнал на пристрій включення сепаратору ПС у форсованому режимі протягом наперед заданого відрізка часу. Після закінчення цього відрізка часу сепаратор знову переводиться в режим очікування, при якому напруга на його обмотках складає 10...15 % від робочої.

Таблиця 14.4 – Технічна характеристика підвісних електромагнітних сепараторів типу ПС

Тип сепараторів	ПС-120	ПС-160
Глибина зони витягання, мм	350/250	400/500
Маса витягуваних феромагнітних предметів, кг	0,1/25	0,1/25
Ширина стрічки конвеєра, м	1,0÷1,2	1,4÷1,6
Швидкість пересування матеріалу, що транспортується, м/сек	2,5/4,5	2,5/4,5
Напруга постійного струму, В	110; 220	110; 220
Потужність приводу, кВт	3,0	5,5
Споживана потужність сепаратору, кВт	4,0	6,0
Габаритні розміри, м	3,5 1,85 1,15	4,0 2,35 1,15
Маса, т	5,7	9,55

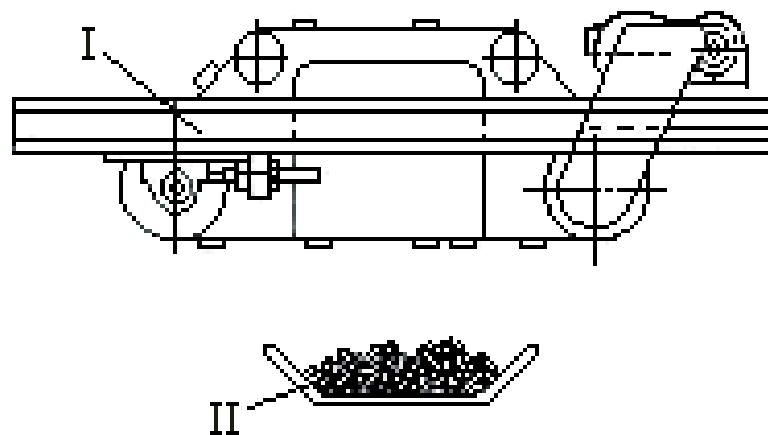


Рисунок 14.36 – Схема установки залізевідкремлювача (I) з розвантаженням убік від конвеєру (II)

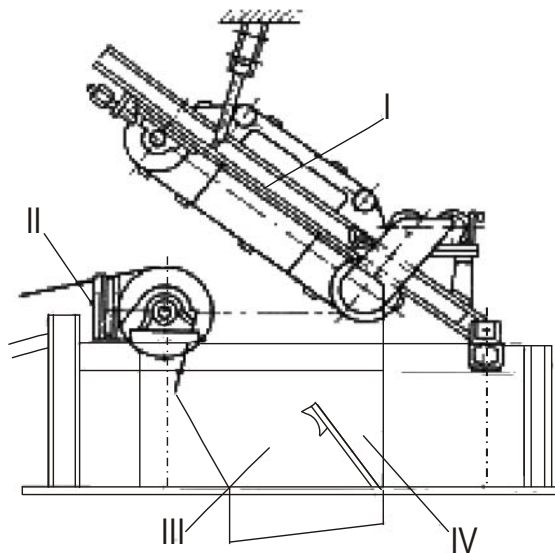
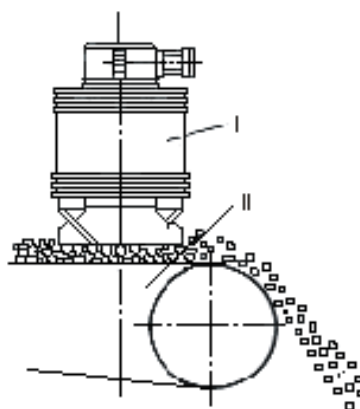


Рисунок 14.37 – Схема установки залізовідокремлювача (I) над барабаном конвеєру (II) в зоні його розвантаження з вихідом кольорового металу (III) і феромагнітного матеріалу (IV)

Застосовуються як сепаратори електромагнітні залізовідокремлювачі підвісні типу П (табл. 1.5), які встановлюються над стрічковим конвеєром або над розвантажувальним барабаном., (рис. 14.38). Залізовідокремлювач типу П складається з П-образного ярма з магнітом'якої сталі, двох котушок і полюсних наконечників. Живлення обмоток залізовідокремлювача здійснюється від джерела постійного струму, що комплектно поставляється, з напругою 110 В. Одним з серйозних недоліків залізовідокремлювачу типу П є розвантаження магнітних матеріалів на транспортуєчий конвеєр, що здійснюється періодично за рахунок відключення напруги живлення.



I - магнітна система; II – конвеєр

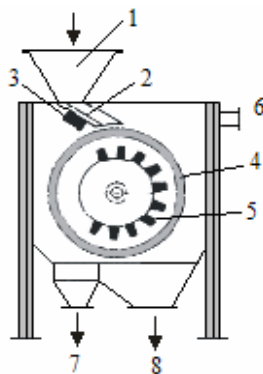
Рисунок 14.38 – Схема установки залізовідокремлювачу типу П

Особливо несприятливі умови роботи для подальшого технологічного устаткування виникають при випадковому відключенні живлення залізovidкремлювачу. При цьому всі феромагнітні матеріали, що раніше витягують з технологічного процесу, залпом знов потрапляють в процес, що створює аварійну ситуацію.

Таблиця 14.5 – Технічна характеристика сепаратора типу П

Тип сепаратору	П-100	П-160
Напруженість магнітного поля на відстані 10мм від поверхні полюсу, кА/м: на краю полюса з боку зазору в середині зазору		
	265	250
	160	160
Товщина шару матеріалу на стрічці конвеєру при установці, мм	150...180	180...200
Швидкість руху стрічки конвеєру при установці, м/с	2,5...4,5	2,5...4,5
Напруга постійного струму, В	110	110
Споживана потужність, кВт	2,5	3,5
Габаритні розміри, м	0,85×0,53×0,65	1,2×0,55×0,75
Маса, т	0,9	1,68

Для обезжелезивання сипких матеріалів, розроблені барабанні сепаратори серії ПБСЦ. Сепаратор (рис.14.39, табл. 14.6) полягає: з живлячого бункера; вибродитателя; нерухокої магнітної системи, з полярністю полюсів, що чергується, по периметру; приймального бункера; приводного барабана, виготовленого з немагнітної сталі. Полюси магнітної системи виготовлені із сплаву ЮНДК-24 і встановлені з кроком 50мм.



1 – бункер, 2 – живильник, 3 – вібратор, 4 – барабан, 5 – магнітна система, 6 – відсмоктування пилу, 7 – магнітна фракція, 8 – немагнітна фракція

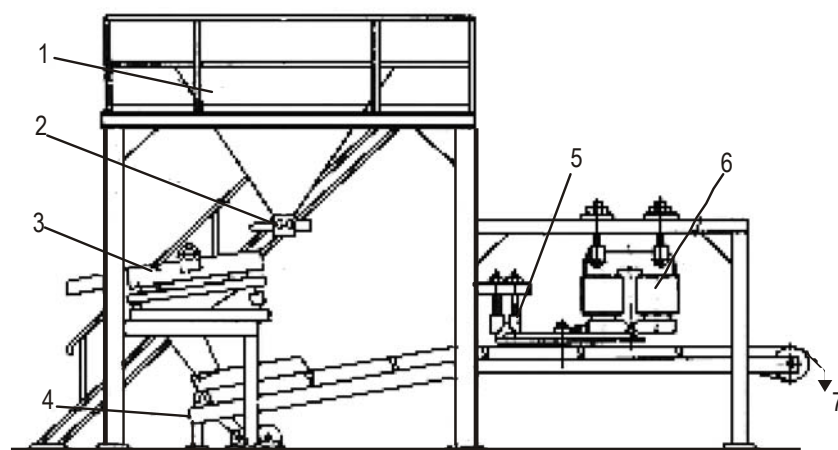
Рисунок 14.39 – Сепаратор барабанний типу ПБСЦ

Для поліпшення відриву магнітної фракції, яка утворилася в зоні закінчення дії магнітного поля, відстань між магнітами і обичайкою барабану збільшується зверху вниз. Це дозволило поліпшити умови розвантаження магнітної фракції і скоротити віднесення кольорового металу в магнітний продукт. Інститутом кольорових металів (ДОННІПЦМ, м. Донецьк, Україна) розроблено (2006 р.) шківні магнітні сепаратори з використанням високоенергетичних магнітів на сплавах Nd-Fe-B. Напруженість на поверхні барабану складає 0,8... 0,95 Тл.

Таблиця 14.6 – Технічна характеристика магнітних барабанних сепараторів типу ПБСЦ

Тип сепаратора	ПБСЦ-63/50	ПБСЦ-63/100
Напруженість магнітного поля на поверхні барабана, кА/м	115...125	115...125
Діаметр робочої частини барабана, мм	630	630
Довжина барабана, мм	500	1000
Частота обертання, с ⁻¹	0,9...0,5	2
Крок полюсів системи, мм	50	50
Напрямок чергування полюсів	По створюючій барабана	
Встановлена потужність, кВт	1,5	3,5
Габаритні розміри, м	1,7×1,2×1,1	1,75×1,47×2,07
Маса сепаратора, т	0,6	0,85

Інститутами ДОННІПЦМ (м. Донецьк) і Гіпромашвуглезбагачення (м. Луганськ) розроблено сепаратор електромагнітний типу СЕ-3 (рис.14.40, табл.14.7) для розділення на групи марок слабомагнітних сплавів. Сепаратори застосовують для розділення слабомагнітних і немагнітних відходів кольорових металів крупністю менш 20мм.



1 – бункер, 2 – живильник, 3 – грохит, 4 – конвеєр, 5 – вузол видалення заліза; 6 – вузол видалення слабомагнітних матеріалів, 7 – немагнітний матеріал

Рисунок 14.40 – Сепаратор для виділення слабомагнітних матеріалів

Таблиця 14.7 – Технічна характеристика електромагнітного сепаратору СЕ-3

Тип сепаратора	СЕ-3	СЕ-3А
Напруженість магнітного поля на поверхні барабана, кА/м	130...450	130...450
Максимальне значення сили магнітного поля в зоні сепарації, 10^{13} А/м ³	7,2	7,2
Продуктивність, кг/с	0,83	1,0
Споживана потужність, кВт	5,0	5,0
Габаритні розміри, м	1,8×1,2×1,5	2,5×1,5×1,2
Маса сепаратора, т	1,73	1,6

Подальше вдосконалення сепаратору СЕ-3 - це розробка сепаратору СЕ-4, який відрізняється від попередньої моделі поєднанням в одному сепараторі операцій виведення заліза і розділення стружки по групах марок сплавів, а також формою розвантажувальної кювети. На відміну від кювети сепаратору СЕ-3, яка здійснює поворотно-поступальні гойдання щодо магнітного зазору, в сепараторі СЕ-4 кювета має кільцеподібну форму, з безперервним розвантаженням магнітного матеріалу. Сепаратор СЕ-4 (рис.14.41) призначено для розділення на сплави або групи сплавів.

Одним з різновидів магнітної сепарації вважається визначення наявності феромагнітних матеріалів в сировині за допомогою датчиків. Подальшою розробкою є датчики, що виявляють в сировину і кольорові метали.



Рисунок 14.41 – Установка СЕ-4 для виділення магнітної і слабомагнітної фракцій

14.8.2 Електродинамічна сепарація

Електродинамічна сепарація (ЕД-сепарація) ґрунтується на силовій взаємодії змінного електромагнітного поля з твердими електропровідними тілами, які мають різні значення електропровідності. Електромагнітні сили, що діють на тіло, в загальному вигляді визначаються розподілом електромагнітного поля в зовнішній і внутрішній областях тіла, що описується в лінійній електродинаміці рівняннями Максвелу. Індукцію магнітного поля в ЕД-сепараторах визначають, використовуючи рівняння Максвелу, по формулі:

$$B = B_0 \cos(\omega \cdot t - a \cdot z), \quad (14.15)$$

де B – індукція магнітного поля;

B_0 – амплітудне значення індукції магнітного поля;

ω – кругова частота;

z – координата розповсюдження хвилі;

t – час;

a – полюсне ділення індуктору.

Причому при теоретичному розгляді плоский індуктор для створення цього поля представляють необмеженою площиною, співпадаючою з площиною x - y - z системи координат x , y , z , по якій протікає поверхневий струм щільністю A :

$$A = A_0 \cdot \sin(\omega \cdot t - a \cdot z) \quad (14.16)$$

де A_0 – амплітудне значення поверхневої щільності струму, що має тільки одну координату - ідеальний індуктор.

В даний час в техніці застосовуються двосторонні і циліндрові індуктори. Двосторонні індуктори є комбінацією двох плоских індукторів, а циліндрові – циліндр, по поверхні якого тече струм. Добре вивчені електродинамічні процеси в системах: провідний напівпростір в полі плоского ідеального індуктору; смуга кінцевої довжини і ширини в полі двостороннього індуктору; циліндр кінцевих розмірів і куля в полі циліндрового індуктору.

Аналітичне рішення може бути знайдено лише для обмеженого типу завдань, таких як тривимірне завдання осьової симетрії для провідної кулі в полі кругового витку і двовірне завдання для нескінченно довгого провідного циліндру в поперечному полі. Приведення тривимірних реальних завдань, що не мають аналітичного рішення, до двовірних дозволяє оцінити порядок сил і характеристики силової взаємодії. Якщо прийняти умову, що поле мало змінюється в межах об'єму тіла, то електродинамічна сила F визначається з виразу:

$$F = -\text{grad}W = \text{grad}(1/2P_i \hat{A}^0), \quad (14.17)$$

де W - електромагнітна енергія тіла;

P_m - магнітний момент тіла;

B_0 - індукція зовнішнього поля.

Унаслідок лінійності рівнянь електромагнітного поля

$$P_{m_i} = V\alpha'_{ik} (1/\mu_0) B_k^0, \quad (14.18)$$

де V - об'єм тіла;

α'_{ik} - коефіцієнт поляризованості тіла;

μ_0 - магнітна проникність вакууму.

Отже, остаточний вираз для визначення сили прийме вигляд

$$F = \frac{1}{2} V\alpha_{ik} \text{grad}P_{m_{ik}} \quad (14.19)$$

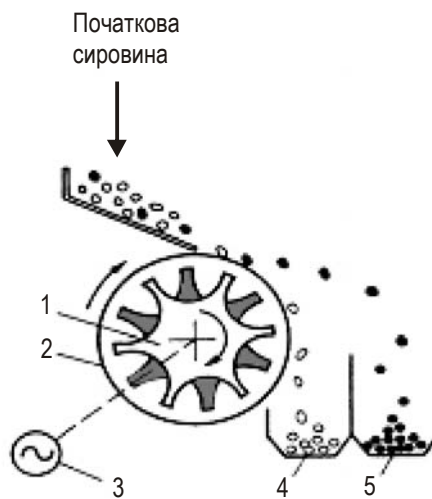
де $P_{m_{ik}} = (1/\mu_0) B_i^0 B_k^0$ – магнітний тиск;

α_{ik} – дійсна частина коефіцієнта поляризованості тіла.

Таким чином, знаючи розподіл магнітного поля, можливо знайти електромагнітну силу, що діє на поміщене в нього електропровідне тіло. Залежно від умов взаємодії і характеру електромагнітного поля виділяють чотири класи ЕД - сепараторів:

- з магнітним полем, що обертається;
- з магнітним полем лінійного асинхронного двигуна, що біжить;
- з неоднорідним змінним магнітним полем;
- пристрої, в яких сила взаємодії виникає при переміщенні електропровідних частинок щодо неоднорідного магнітного поля, яке створюється постійними магнітами.

Електродинамічна сепарація відрізняється від гравітаційних способів розділення в рідинах, оскільки не вимагає відмивання продуктів сепарації від робочої рідини. Особливістю процесу є і те, що електродинамічна сила впливає на більш електропровідну фракцію матеріалу, що розділяється. Це дозволяє з вищою ефективністю витягувати кольорові метали при невеликому змісті їх в низкою або неелектропровідних відходах. Одним з видів ЕД-сепараторів з магнітним полем, що обертається, є однороторні сепаратори (рис. 14.42).



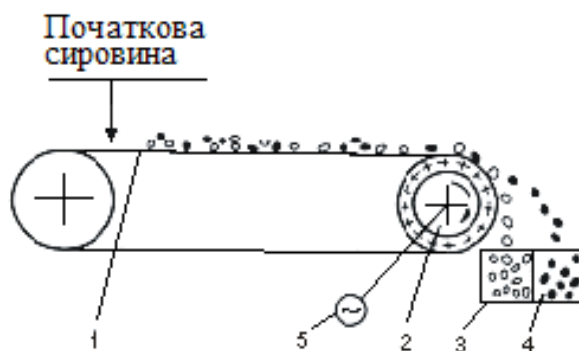
1 –багатополосний ротор, 2 – барабан, 3 – привід, 4 – неелектропровідний матеріал, 5-електропровідний матеріал

Рисунок 14.42 – ЕД-сепаратор однороторний

Магнітне поле сепаратору, що обертається, створюється багатополосним ротором з незалежним приводом обертання. Магнітне поле ротору збуджується обмоткою, що живиться постійним струмом. Ротор знаходиться усередині барабану з неіржавіючої сталі

для транспортування матеріалу, що розділяється, в зоні дії магнітного поля, що обертає. Частота обертання ротору 17 с^{-1} . Барабан обертається під впливом електродинамічних сил взаємодії з полем ротору. Частота обертання підтримується на рівні $0,11\text{ с}^{-1}$ спеціальним демпфуючим пристроєм. Матеріал, що розділяється, рівномірно подається на барабан сепаратору, звідки електропровідні частинки відкидаються полем ротору в дальній приймальний бункер, а неелектропровідні частинки вільно скачуються з барабану в ближній бункер.

Сепаратор стрічкового типу (рис. 14.43) представляє комплекс механізмів, що включає стрічковий транспортер, приводний барабан якого виконує роль сепаратору. Магнітне поле, що обертається, створюється обмоткою трифазного змінного струму, поміщеною в пази ротору. Частота обертання магнітного поля визначається частотою живлячого струму і може значно перевищувати частоту обертання ротору. Нижня межа крупності сировини, що піддається ЕД-сепарації, визначається величиною і градієнтом магнітної індукції в робочій зоні сепаратора і для сепараторів подібної конструкції складає приблизно 20 мм.



1 – стрічковий конвеєр, 2 – барабанний трифазний ротор, 3 – неелектропровідний матеріал, 4 – електропровідний матеріал 5 – привід

Рисунок 14.43 – ЕД-сепаратор стрічкового типу

Розроблені також електродинамічні двороторні дискові сепаратори з підвищеною магнітною індукцією в робочій зоні, в якій можна розділяти сировину меншої крупності. У двороторних сепараторах магнітне поле створюється двома роторами, що синхронно обертаються, один з яких встановлено над конвеєрною стрічкою, а

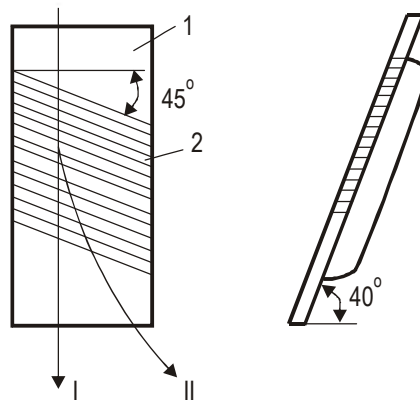
другий – під нею паралельно першому. Недолік цих сепараторів – неоднорідність магнітного поля, що утворюється між двома циліндровими поверхнями роторів, для зменшення якої, а також для збільшення зони з високоінтенсивним полем необхідні ротори великих розмірів. Дискові сепаратори, в яких магнітне поле, що обертається, створюється між двома співвісними магнітними дисками, що обертаються, володіють кращими характеристиками. У них досягається вища однорідність силових характеристик поля в робочій зоні сепаратору, а також збільшуються розміри цієї зони.

Сепаратори з магнітними дисками розрізняються способом транспортування матеріалу, що розділяється, через зону інтенсивного магнітного поля. Так, в одному варіанті сепаратору матеріал транспортується конвеєрною стрічкою, яку розташовано між магнітними дисками, що обертаються. Електропровідні частинки матеріалу, що сепарується, під дією електромагнітного поля скидаються з конвеєрної стрічки, а неелектропровідні – залишаються на ній. У іншому варіанті для полегшення переміщення електропровідних частинок конвеєрну стрічку піддають вібрації, в третьому – для переміщення початкової сировини між магнітними дисками використовують вільне падіння частинок в полі гравітації. При цьому на витягання електропровідних частинок із загального потоку матеріалу, що сепарується, витрачається менше енергії, чим в сепараторах з конвеєрною стрічкою, в яких сили тертя, що виникають при переміщенні матеріалу по стрічці, протидіють процесу розділення.

У апаратах для витягання кольорових металів з дробленого автомобільного лому матеріал розділяється під впливом магнітного поля, що біжить, створюється лінійним індуктором, який встановлено під конвеєрною стрічкою. У електропровідних частинках наводяться вихрові струми, які, взаємодіючи з полем індуктору, приводять їх в рух і зіштовхують з конвеєрної стрічки в окремий бункер. За один цикл розділення витягується ~ 90 % алюмінію, міді і цинку. Продуктивність сепаратору – до 10 т/годину.

Електродинамічні сепаратори застосовують для витягання кольорових металів з побутових відходів. Основна деталь сепаратору (рис. 14.44) - прямокутна похила платформа (станина) розміром

2,4×0,9 м, на поверхні якої змонтовані полюси постійних магнітів з полярністю, що чергується. Магніти нахилено до осі платформи під кутом 45° і покрито зверху тонким листом немагнітного матеріалу. Сировину подають по жолобу на платформу, по якій воно ковзає вниз. На неметалічні частинки магнітне поле не діє, і вони ковзають вниз по платформі. У металевих частинках, рухомих через магнітне поле, індукуються вихрові струми, при взаємодії яких з магнітним полем виникає електродинамічна сила, що відхиляє металеві частинки від природної гравітаційної траєкторії. Величина відхилення залежить від електропровідності, щільності, розміру і форми частинки.



1 – платформа, 2 – постійні магніти

Рисунок 14.44 – ЕД-сепаратор на постійних магнітах для відділення неметалічних (I) і металевих (II) частинок

Розроблені також сепаратори досконалішої конструкції, в яких декілька магнітних платформ розташовано одна над іншою у вигляді етажерки. Матеріал подають в простір між платформами. Сепаратор відрізняється високою продуктивністю і великою ефективністю розділення, оскільки електропровідні частинки при переміщенні між двома похилими платформами випробовують дію магнітного поля обох платформ. Розроблено пристрої для витягання кольорових металів з побутових відходів шляхом дії на електропровідні частинки неоднорідним в просторі високочастотним магнітним полем. Основний елемент сепаратору – спіральний електромагніт, що живиться змінним струмом підвищеної частоти, навколо якого утворюється магнітне поле. У електропровідних частинках, що поміщено в поле, збуджуються вихрові струми. В результаті виникає

електродинамічна сила, яка виштовхує електропровідну частинку в область слабкішого поля. Матеріал, що сепарується, направляють за допомогою стрічкового конвеєра і спеціального пристрою в зону найбільш інтенсивного поля. Електропровідні частинки відхиляються полем від природної вертикальної траєкторії і потрапляють в окремий бункер. У сепараторові такої конструкції можна з високою ефективністю витягувати алюміній з побутових відходів.

Інститутом ДОННІПЦМ спільно з досвідченим конструкторським бюро лінійних електродвигунів (ОКБ ЛЕД) розроблені технологія і конструктивні рішення ЕД-сепарації з використанням сепараторів з магнітним полем, що біжить, які живляться струмами промислової частоти. Для різних видів відходів були розроблені три типорозміри сепараторів: для алюмінієвого роздробленого лому, для алюмінієвої стружки і кабельного лому.

Спільно з ВНДІСВЧ (науково-дослідний інститут струмів високої частоти, Росія) розроблено високочастотний (змінне неоднорідне магнітне поле) одновитковий сепаратор, що живиться струмами частотою 610 кГц. ДОННІПЦМ виконана серія досліджень по сепарації роздробленого лому на сепараторах з магнітним полем, що біжить, з накладенням вібрації, а також на сепараторах, що живляться струмами високої частоти (68 кГц). Сепаратори з магнітним полем, що біжить, дозволяють сепарувати роздроблені відходи величиною більш 40 мм, при накладенні вібрації досягається псевдозрідження шару, що сепарується, і діапазон крупності матеріалу, що сепарується, знижується до 10 мм. Одновиткові високочастотні сепаратори при частоті живлячого струму 8 кГц дозволяють сепарувати відходи крупністю більш 2 мм. При підвищенні частоти живлячого струму до 400...500 кГц і переходу на роботу в імпульсному режимі - крупність матеріалу, що сепарується, може бути знижена до 0,5 мм.

Особливістю високочастотних сепараторів є неприпустимість в сировині магнітних включень. Магнітні електропровідні матеріали при проходженні індуктору "прилипають" на транспоруючому органі (стрічці) і швидко нагріваються аж до розплавлення, викликаючи прогар стрічки і інші небажані явища. Як активний елемент в ЕД - сепараторах промислової частоти застосовують індуктори

типу КЛЕ, що мають наступні характеристики:

	Тип 1	Тип 2
Напруга живлення, В	3 380	3 380
Фазний струм, А	278	325
Число пар полюсів	16	8
Число пазів на полюс	3	1,5
Зубцевий крок, мм	16,3	16,3
Активна зона, мм:		
ширина	350	350
довжина	1030	1100
Маса, кг	600	650
Габаритні розміри, м	1,66×0,9×0,5	1,66×0,95×0,5

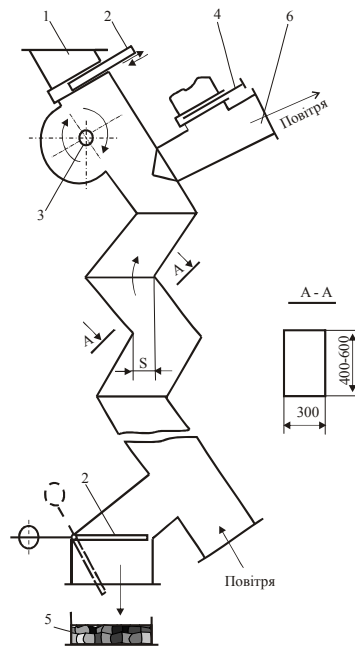
Розділення сировини, що містить кольорові метали, методом електродинамічної сепарації тим ефективніше, чим більше відмінність в електропровідності матеріалів, що розділяються. Висока ефективність розділення може бути досягнута для систем: алюміній-свинець, мідь-свинець, метал–неметал.

14.8.3 Пневматична сепарація

Пневматична сепарація широко використовується при розділення відходів кольорових металів. При створенні устаткування для аеродинамічного розділення продуктів використовуються гравітаційні, відцентрові і інерційні методи. Пневматична (повітряна) сепарація знаходить застосування для розділення однорідного продукту по величині, для розділення продукту, що складається з декількох компонентів по щільності. Метод пневматичної сепарації засновано на відмінності в швидкостях падіння частинок різного перетину і щільності в повітряному середовищі. Падіння може бути вільним або обмеженим.

Вільним називається падіння одиночного тіла в повітряному середовищі, коли розміри поперечного перетину агрегату, в якому відбувається падіння, великі в порівнянні з розмірами падаючого тіла. Якщо перетин каналу агрегату пропорційний з розмірами падаючого тіла або в каналі знаходяться інші тіла різної форми і щільності, то таке падіння називається обмеженим. Зигзагоподіб-

ний пневматичний сепаратор (рис. 14.45) застосовується для вида-
лення з роздробленого продукту неметалічних домішок: паперу,
фарби, текстилю, деревини і інших легких відходів.



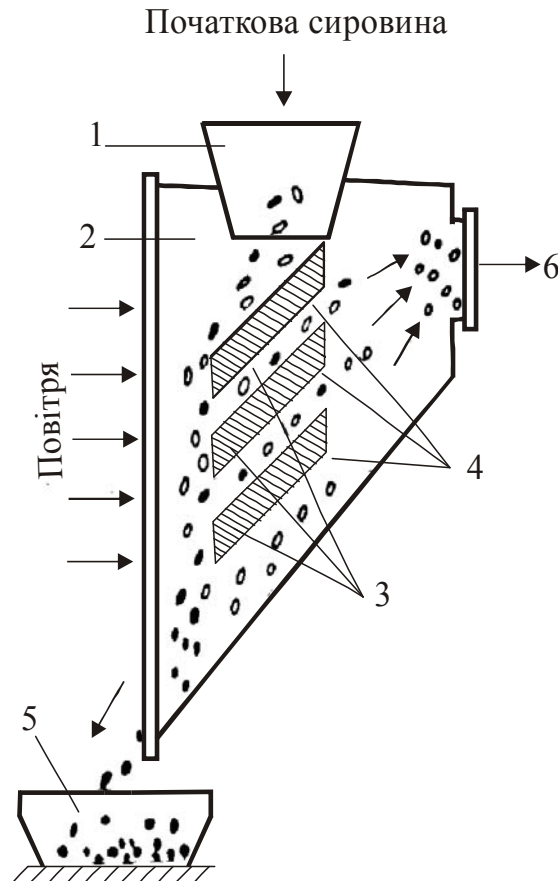
1 – початковий матеріал 2,4 – шиберна заслінка; 3 – завантажувач роторний; 5 –
важка фракція; 6 – легка фракція

Рисунок 14.45 – Зигзагоподібний пневматичний сепаратор

Роздроблений матеріал з приймального бункеру через шибер-
ну заслінку 2 роторним завантажувачем 3 подається в робочу зону
сепаратору. Назустріч потоку роздробленого матеріалу подається
повітря, яке захоплює легкі компоненти матеріалу і через патрубок
6 прямує на очищення в циклони і фільтри. Для регулювання ре-
жиму сепарації передбачено шибер 4 для підсосу повітря з метою
зниження швидкості потоку повітря. Важка фракція накопичується
на нижньому шибері 5 і періодично розвантажують в короб 6.
Конструктивні параметри зигзагоподібного сепаратору; число ко-
лін, перетин, висота секції коліна, перетин вільного прольоту ви-
значаються характеристиками матеріалу, що сепарується.

Попереочно-потоківий пневмосепаратор (рис.14.46) працює
таким чином. Матеріал поступає з бункеру в розділову камеру .
Похилі полиці сепаратору забезпечують перетин потоку матеріалу
з каналами сепарації. Через них відсасується легка фракція матеріа-
лів, що розділяються, яка осідає в циклоні, а важка фракція само-

пливом розвантажується в спеціальний приймач. Основними чинниками, що впливають на якість розділення в поперечно-потоккових сепараторах, є ширина щілини каналів сепарації і концентрація матеріалу в робочому об'ємі сепаратору.



1 – бункер; 2 – розділова камера; 3 – похилі полиці; 4 – канали сепарації; 5 – важка фракція; 6 – легка фракція

Рисунок 14.46 – Поперечно-потокковий пневмосепаратор

До пристроїв, що використовують гравітаційний механізм, відносяться пилові камери, в яких частинки пилу осідають з поволі рухомого газового потоку. Вони знаходять застосування в основному для уловлювання грубих фракцій з розміром частинок більш 500 мкм. До пристроїв, в яких використовується відцентровий механізм, можна віднести циклони і відцентрові скрубери. Ефективність пиловидалення у відцентрових очищувачах газів залежить від діаметру апарату: чим він менший, тим вище ефективність.

Виділення твердих частинок в циклоні відбувається за рахунок відцентрових сил, що виникають при обертанні газового потоку уздовж стінки апарату. З цією метою очищений газ вводиться в ко-

рпус циклону тангенціально до його поверхні або закручується у середині нього за допомогою гвинтоподібної кришки.

14.8.4 Гравітаційна сепарація

Гравітаційна сепарація – процес розділення частинок по щільності, величині і формі, який засновано на відмінності характеру і швидкості руху частинок в середовищі під дією сил гравітації і опору. Гравітаційній сепарації зазвичай піддається матеріал крупністю не вище 10 мм. Сепарація по тертю, формі, твердості, величині. Сепарація по тертю і формі заснована на відмінності швидкостей руху частинок роздробленого до $-100 + 10$ мм матеріалу по похилій площині (віброплощині). Сепарація по твердості і величині може здійснюватися з використанням грохочення, флотації.

Флотація – процес збагачення, який засновано на виборчій здатності подрібнених частинок матеріалу, зважених в рідині, прилипати до повітряних бульбашок.

14.9 Технологія переробки багатокomпонентного лому

14.9.1 Основні напрями переробки електронного лому

Технологія комплексної переробки лому радіоелектронної апаратури, передбачає:

- подрібнення лому і сепарації роздробленого лому на компоненти;
- отримання чистих металів електролітичними методами;

Іншою особливістю технології є широке використання методів сепарації в рідких середовищах і деяких інших, характерних для збагачення руд кольорових металів.

ДОННДПІКМ (Україна) спеціалізується на технологіях переробки різних видів лому, що містять ДМ: друкарські плати, електронно-вакуумні прилади, елементи СВЧ техніки, спеціальна апаратура і її елементи (рис.14.47,14.48). Переробка друкарських плат і їх цінність як вторинної сировини зумовлюються значним вмістом в них міді, олов'яно-свинцевого припою і благородних металів, в основному срібла, золота і паладію.

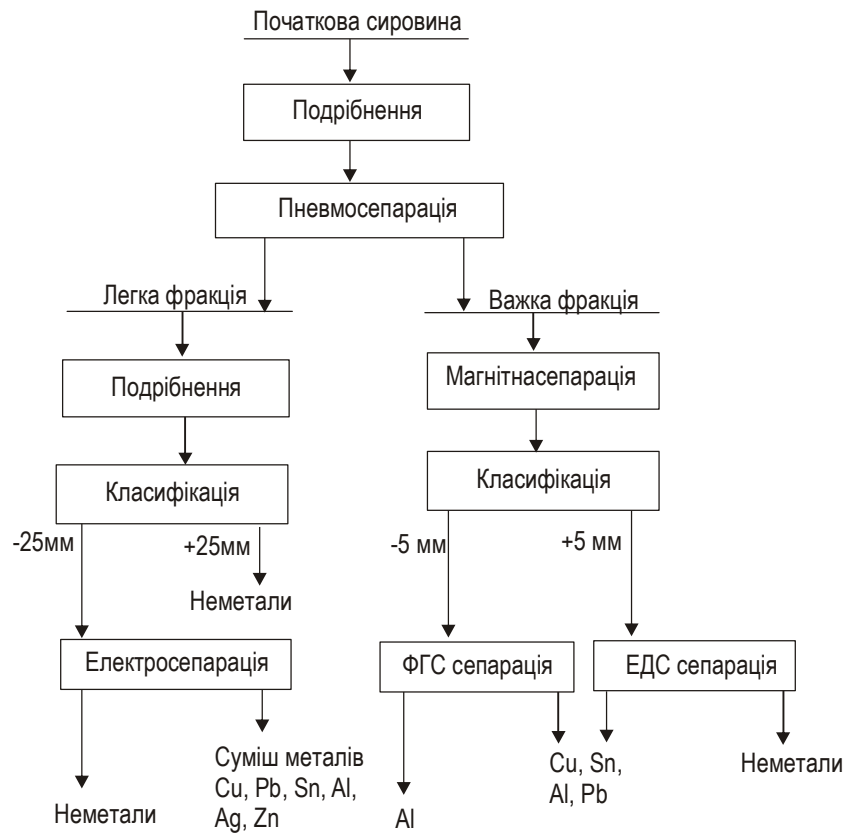


Рисунок 1.47 – Технологічна схема переробки електронного лому



Рисунок 14.48 – Блоки, вузли і елементи лому радіо- і електротехнічних виробів

Заздалегідь з лому друкарських плат видаляють навісні елементи (рис. 14.49), потім плати дробляться на ножовій дробарці ПР-450 і конусній інерційній дробарці КИД-300.



А)



Б)

А - методом збивання, Б - пневматичним зубилом

Рисунок 14.49 – т Процес видалення навісних елементів з друкарських плат:

По щільності матеріал плати з великим ступенем достовірності ділиться на дві фракції: суміш металів і неметалів (+1,25 мм) і неметали (–1,25 мм). Розділення такої механічної суміші може бути здійснене на грохоті. У свою чергу з фракції неметалів при додатковій сепарації на гравітаційному сепараторові може бути виділена металева фракція і тим самим досягнуто високого ступеня концентрації отримуваних матеріалів. Частина (80,26 %) матеріалу, що залишився, +1,25мм може бути піддана повторному дробленню до –1,25мм з подальшим виділенням з нього металів і неметалів. Для захисту від корозії корпусів інтегральних мікросхем і напівпровідникових приладів використовують золото, срібло, паладій. Срібні покриття широко застосовують для підвищення електропровідності струмонесучих деталей СВЧ приладів.

Дорогоцінні метали широко використовуються в спеціальних припоях. Опори, виготовлені методом толстоплівочної друку з використанням платинових металів, мають малі шуми, невеликий температурний коефіцієнт опору. Такі опори лежать в основі сучасних електронних пристроїв. Електричні контакти найчастіше виготовляють з срібних сплавів, а в найбільш відповідальних випадках – із сплавів золота, іридію і платини. У реле, елементах термостатів і холодильних пристроїв, приладах автоматики, радио- і електроелементах містяться благородні метали. Дорогоцінні метали використовуються при виготовленні дроту діаметром 0,02...0,12 мм для потенціометрів, що дозволяє забезпечити стабільний питомий електроопір, малий температурний коефіцієнт опору, хорошу адгезію при паянні. Широке застосування знаходять платинородієві термо-

пари, термопари з іридієвих сплавів, термометри опору з платини високої чистоти. Ці пристрої забезпечують прецезійні вимірювання температур в широкому діапазоні.

Як чутливі елементи тензодатчиків використовується дріт із сплавів паладію і платини. Наймогутніші електромагніти виготовляють із сплавів платини і кобальту. Пружини, підвіски, торсіони, розтяжки роблять із сплавів платина-срібло, платина-нікель, золото, платина-іридій.

14.9.2 Способи переробки електронного лому

Відомо чотири основні способи переробки електронного лому:

- 1) механічний;
- 2) гідрометалургійний;
- 3) механічний у поєднанні з гідрометалургійною переробкою концентрату;
- 4) випал з подальшою плавкою недогарку.

При цьому відомі технології переробки, як змішаного лому, так і його окремих вузлів (друкарських плат) і елементів (напівпровідникових приладів). На практиці, як правило, використовують технологію для переробки змішаного лому. Найбільш широку популярність здобули технології і фірми країн Західної Європи - Німеччині, Франції, Швеції, Швейцарії і ін. Аналіз даних по технологіям фірм показує, що рентабельність всіх технологій забезпечується за рахунок отримання дорогих чистих кольорових і благородних металів.

Для забезпечення стабільності надходження сировини рекомендується на одному підприємстві переробляти змішаний промисловий і побутовий, електронний і електротехнічний лом. Окремі вузли і елементи РЕ- і ЕТ-апаратури містять благородні метали в кількості, що забезпечує високу рентабельність переробки цих вузлів і елементів з метою витягання благородних металів. В більшості випадків технології отримання благородних металів зводяться до механічних методів отримання чистих металів на другому етапі. Технологічний процес, включає механічний розтин, збагачення електронного лому, що містить благородні метали, пиро- і гідрометалургійну переробку. Збагачення передбачає багатостадіальне дроблення і сепарацію отриманих продуктів за допомогою гидро-

циклонів і методами флотації. Благородні метали із збагаченого роздробленого лому отримують електролітичними методами. Продуктивність по переробці електронного лому - до 1,5 т/годину.

Проте відомі і інші методи отримання благородних металів, наприклад плавкою збагаченого лому. Фірма «Schneek» розробила технологію і устаткування для витягання кольорових і благородних металів з вузлів застарілих комп'ютерів: панелей, друкарських плат, сполучних елементів і тому подібного.

Лом заздалегідь подрібнюють в двохвалковій дробарці і за допомогою системи транспортно-вантажних пристроїв подають в магнітний сепаратор для виділення заліза. Потім матеріал без заліза направляють в барабан зі шнеком для охолодження рідким азотом з метою збільшення крихкості матеріалу і зниження енергетичних витрат на подрібнення в ударно-молотковій дробарці. Роздібнюваний матеріал подають в повітряний сепаратор. Лінія розрахована на переробку 250 кг/годину лому. Загальне споживання потужності 200 кВт, витрата азоту $0,5 \dots 1,5 \text{ м}^3$ на 1 кг лому. Матеріал в шнековому охолоджувачі за допомогою азоту охолоджується до $-190 \text{ }^\circ\text{C}$ і подрібнюється в молотковій дробарці до фракції $+0 -3 \text{ мм}$, що дозволяє дуже точно розділити суміші на кольорові метали і пластмасу.

Технологія американських фірм включає двостадійне дроблення лому в молотковій дробарці, повітряну сепарацію, магнітну сепарацію в слабкому полі (виділення заліза) і в сильному полі (виділення латуні, бронзи), грохочення, сепарацію вихровими струмами і МГС - сепарацію. Процес переробки електронного скрапу на установці PRV апаратурно полягає в наступному: молоткова дробарка - 1 стадія дроблення, повітряний класифікатор типу «Bauer», магнітний сепаратор «Eriez», грохіт (грохоченню піддаються роздільно магнітна і немагнітна фракції), валкова дробарка «Exolon» (для подрібнення надрешетного продукту немагнітної фракції), віброгрохіт, проміжний магнітний сепаратор для надрешітного продукту і електродинамічний сепаратор, що працює на принципі вихрових струмів (рис. 14.50).

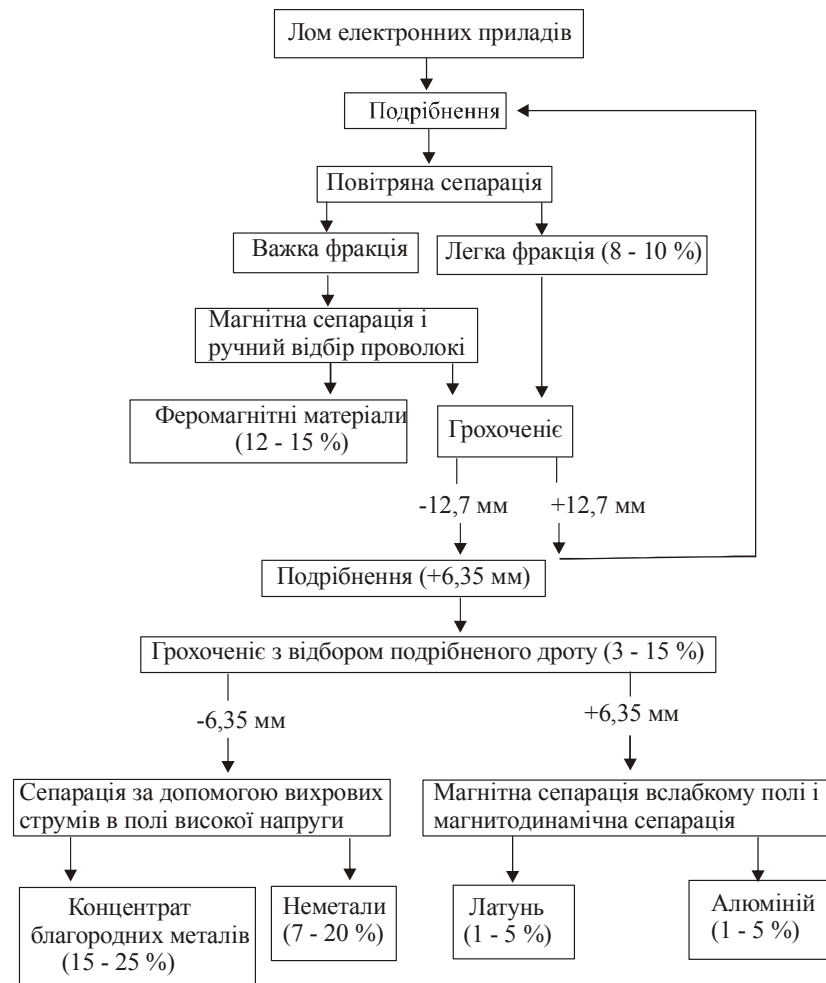


Рисунок 14.50 – Технологічна схема переробки електронного лому з грохоченням

В процесі механічної переробки електронного скрапу на лінії PRV отримують наступні фракції: фракцію на основі чорних металів, алюмінієву змішану металеву фракції, концентрати з високим і низьким вмістом благородних металів, легку і дротяну.

Технологія фірми «Valmet», Франція для переробки різного електронного і електротехнічного устаткування зазвичай включає три стадії:

- різання лому автоматичними прес-ножицями, подрібнення і розділення на три фракції (чорні метали, кольорові і благородні метали, неметали);
- розділення кольорових і благородних металів;
- рафінування благородних металів, міді, олова і свинцю.

Технологічна схема механічної переробки лому передбачає відділення електронних схем і елементів від механічних вузлів і сталевих деталей. Розбирання лому здійснюється уручну з викорис-

танням пневматичних і пневмоелектрических пристроїв і пристосувань. Технологічні операції по подрібненню друкарських плат здійснюють за допомогою модернізованого стандартного устаткування, яке використовується для нарізки і подрібнення кабелів і проводів. Розділення кольорових і благородних металів здійснюють при подальшому застосуванні гідрометалургійних методів і отриманні продуктів із вмістом благородних металів > 50 %.

Основні операції гідрометалургійного процесу:

- виділення методами електролізу або хімічного осадження покриттів із золота і срібла, що дозволяє витягувати до 70 % золота і 90 % срібла;
- переробка транзисторів, провідників струму з покриттям з благородних металів шляхом виділення міді розчиненням в азотній кислоті без розчинення інших металів з подальшим виділенням міді з розчину.

Устаткуванням, яке використовується для гідрометалургійного процесу, є декілька типів хімічних реакторів з внутрішнім покриттям з пластмас, неіржавіючої або «заскленої» сталі, що забезпечують хімічну реакцію при температурі 60... 80 °С. Фірма «Inter Recycling», США розробила і виготовила експериментальну установку по дробленню і сепарації комп'ютерного лому. Утилізовані комп'ютери заздалегідь розбираються уручну (із застосуванням електричних інструментів). Відокремлюють корпус, інші пластмасові деталі, монітор, друкарські плати.

Друкарські плати з навісними елементами дробляться в роторному подрібненні, потім роздроблений продукт проходить магнітну, повітряну і інші види сепарації. З лому виділяються мідь, нікель, алюміній. Разом з міддю виділяються благородні метали: золото, платина, паладій. Пілотна установка компактна, високомеханізована, проста в управлінні. Продуктивність установки складає 5 т в зміну. Фірма також організувала виробництво по переробці електронного і іншого лому загального призначення, що містить благородні метали.

Підприємство для переробки такого лому є триповерховою будівлею загальною площею близько 10 тис. м². На першому поверсі розміщено устаткування для дроблення, магнітних сепараторів, плавильні печі, підйомно-транспортні механізми. На другому поверсі розміщено устаткування для електролізу металів. На третьому поверсі - устаткування для аспірації, науково-дослідницькі слу-

жби, адміністративно-управлінський апарат. На підприємстві працює всього 20 чоловік. Програмою фірми передбачено щорічно переробляти порядку 40 тис. т лому, зокрема: 3 тис. т комп'ютерного електронного лому, 1 тис. т гальванічних елементів живлення, 2 тис. т каталізаторів, 5 тис. т прецизійних сплавів, 20 тис. т шламів гальванічного виробництва і ін. Слід зазначити, що електронний лом, який переробляється фірмою «Inter Recycling», по складу істотно відрізняється від вітчизняного радіоелектронного лому. Так, в 1 т західного комп'ютерного лому міститься більше 700 г золота, а в 1 т лому вітчизняних телевізорів і іншої РЕА міститься близько 30 г золота і більше 300 г срібла.

Фірма «Tekony Sanso», Японія спеціалізується на технології переробки малогабаритних двигунів, комп'ютерів, радіоелектронного скрапу і ін., велику увагу приділяє процесу дроблення, як тому що визначає ефективність і якість технології. Технологічний процес складається з наступних основних етапів: сортування, ручного демонтажу за допомогою пневматичного інструменту, пресування, трьохстадійного низькотемпературного дроблення (дроблення (+5 –25) мм, подрібнення (+0,3 –5) мм, мікроподрібнення не більше 50 мкм), магнітної і пневмовібросепарації. Фірма також має в своєму розпорядженні устаткування для отримання чистих матеріалів з концентратів первинної переробки лому (метал, пластмаса, гума) на основі процесу високого очищення з повторним циклом. Продуктивність устаткування 150 кг/годину.

Фірма W.Hunter and Assiates Ltd пропонує технологічний процес відновлення благородних металів з електронного скрапу (продуктивність лінії 1 т/добу), який можна розділити на три основні стадії.

- попереднє відділення деталей, що містять благородні метали; цю операцію здійснюють вручну за допомогою ножиць типу гільйотини;

- сухе відділення і збагачення фракцій, що містять благородний метал; ця стадія процесу повністю автоматизована і включає серію окремих операцій, які направлено на зменшення розміру частинок матеріалу, що переробляється, до -2мм; для збагачення фракції, що містить благородний метал, застосовують магнітну сепарацію, повітряну класифікацію і вібраційний стенд;

- мокре збагачення на концентраційних столах, яке направлено на ще більше збагачення фракції, що містить благородний метал.

Після цього використовують електрохімічні процеси з метою відновлення золота з металевих матеріалів. Мокрий осад, що виникає в результаті проведення вказаного процесу, фільтрують, розплавляють і відливають в злитки. Ці злитки згодом поступають на плавильний завод, на якому здійснюється відновлення благородних металів. Ступінь відновлення 85...90 %. Фірма «VEB» здійснює переробку друкарських плат подрібненням їх в кульовому млині до величини –1 мм, класифікацію отриманих фракцій і розділенні металів і неметалів, електростатичну сепарацію.

Інша технологія дозволяє отримувати вторинні благородні метали без руйнування керамічних, скляних або інших підкладок мікросхем. Пропонується також роздільна регенерація друкарських плат, провідників і опорів. При цьому плати мікросхем з покриттям піддають комбінованим процесам розчинення, промивки, сушки і прожарення, під час яких відкритий метал доріжки провідника відокремлюють кислотами, а підкладку промивають водним розчином, після чого занурюють в розчин фториду амонію. Потім матеріал сушать і додатково прожарюють на повітрі. Технологія може бути використана для всіх товстошарових перемикаючих схем і їх елементів. Способи витягання золота з друкарських плат із застосуванням олов'яного покриття і без олов'яного покриття зводяться до того, що лом розчиняють в суміші сірчаної, азотної і соляної кислот. В результаті отримують концентрат, що складається з пластівців золота і маскувального покриття. Пристрій для витягання золота і платини включає резервуар, що заповнено водним розчином сірчаної кислоти і царської горілки, і два перфоровані циліндрові барабани, які заповнено роздробленим ломом. Барабани обертаються в розчині, і в розчин виділяється золото і платина. Ступінь витягання металів складає 99 %.

Якщо ломом є термосні колби або судини Дьюару, використовують водний розчин солі, що дає кислу реакцію. Срібло відділяється від скла у вигляді пластівців і виділяється потім з розчину методами сепарації. За технологією початкову сировину, що містить благородні метали, переводять у форму, що розкладається, шляхом спалювання або криогенного охолодження, після чого його дроб-

лять і класифікують на ситах в діапазоні фракцій +0,2 –5,0 мм (рис. 14.51).



Рисунок 14.51 – Технологічна схема переробки відходів з криогенним охолодженням і хімічною обробкою

З підрешітного продукту методом гравітаційної сепарації виділяють важку фракцію, що містить благородні метали, а надрешітний продукт піддають магнітній сепарації. З магнітної фракції продукту механічним способом виділяють концентрат благородних металів. З немагнітної фракції і важкої фракції, що отримано при гравітаційній сепарації, також отримують деяку кількість благородних металів шляхом їх хімічної обробки і видалення кольорових металів і домішок. Для отримання високоякісного концентрату із вмістом благородних металів не нижче 95 % додатково проводять вилуговування концентратів в неорганічній кислоті.

За технологією фірми «Galika», Швейцарія лом, наприклад телевізорів, дроблять в молотковій дробарці на фракції до –100 мм. Дробильна установка проста по конструкції і може бути встановле-

на на вантажівці. З роздробленого продукту виділяється залізо за допомогою магнітного барабанного сепаратору, а вузли електронних схем і великі шматки алюмінію відбирають уручну із стрічкового транспортера, що поставляє лом в плавильну піч. Плавку здійснюють в барабанній печі, що обертається.

Перед плавкою дно печі заповнюють старим склом. В результаті в процесі плавки розплавлене скло створює захисний шар над розплавленим металом, що перешкоджає випаровуванню благородних металів. В процесі плавки вміст міді в печі повинен бути визначеним, оскільки мідь добре колектує благородні метали. Тому необхідно додавати мідьвмістні відходи, у тому числі і драти з ізоляцією. Унаслідок того, що в магнітному сепараторі віддаляється не все залізо, його частину, що залишилася, випалюють з використанням кисню в процесі плавки. Для цього на 15 т розплаву потрібно 150 кг рідкого кисню. Як пальне для печі можуть використовуватися будь-яке, зокрема відпрацьоване, машинне масло і дерев'яні корпуси телевізорів. Газоочистка здійснюється із застосуванням каталізаторів. Відпрацьована теплова енергія може використовуватися повторно, наприклад для опалювання квартир.

Виплавлений метал складається в основному з міді з домішками благородних металів. У подальшому з нього електролітичними методами виділяють спочатку мідь, потім золото, срібло, платину і паладій. Шлаки, що залишилися після плавки, складаються в основному з скла. Ці шлаки після подрібнення можуть повторно використовуватися в плавці або в індустрії будівництва. За технологією американських компаній початкова сировина може містити скрап у вигляді електродвигунів, генераторів, силових щитів, реле і інших електронних і електротехнічних пристроїв, в яких окрім міді є алюміній, органічні ізоляційні матеріали, залізо і в невеликих кількостях інші метали, зокрема благородні.

Технологія передбачає криогенне охолодження, декілька циклів подрібнення, повітряну і магнітну сепарації. Для подрібнення в початкових стадіях використовують молоткові дробарки, а в подальших стадіях для подрібнення ковких матеріалів - роторні. Для сепарації практично всіх видів отримуваних продуктів (металів і неметалів) застосовують віброгрохоти з повітряним псевдозрі-

дженням і концентраційні столи. Технологія енергоємна з-за великого ступеня скорочення (до 100 і більше разів) і вирішення складної проблеми сепарації багатокомпонентного лому.

За технологією фірми «Lindemann», ФРН гідравлічним грейфером лом завантажують в похило розташований завантажувальний жолоб і направляють в дробарку (Цердіратор-160). Друга кромка відбійної плити цердіратору служить для додаткового дроблення крупних шматків лому до розмірів, що забезпечують їх проходження через колосникові решітки. Недроблені шматки лому розвантажуються за допомогою розвантажувального клапану гідравлічної дії в обхід колосникових решіток.

Роздроблений матеріал віброконвеєром подається на стрічковий конвеєр, за допомогою якого прямує до повітряного сепаратору, де метали очищаються від неметалічних матеріалів, після чого потік металів поступає на барабан електромагнітного сепаратору. Тут магнітна фракція відділяється в контейнер, а немагнітна потрапляє на сортувальний конвеєр, де розкриті кольорові метали сортують уручну, після чого потік кольорових металів направляють на подрібнення і ЕДС-сепарацію для розділення по видах металів. Чистота отримуваних металів 85...90 %. Проблема пиловловлювання технологічної лінії вирішена за так званим принципом двухступенчатого відділення. На 1 ступеню повітря, що відсасується, містить пил, заздалегідь очищається від крупного пилу і відходів в циклоні (методом відцентрового відділення). На 2 ступеню частина потоку заздалегідь очищеного повітря проходить скрізь мокрий скруббер - трубу Вентурі (рис. 14.52). Технологія призначена для виділення кольорових металів з лому в гідроциклонах і включає підготовчі операції дроблення, магнітної сепарації, грохочення і гідроциклонування. Подрібнений матеріал крупністю –7мм, з якого відокремлені феромагнітні метали, подається на батарею послідовно сполучених гідроциклонів, в яких матеріал розділяється по щільності з використанням тільки одного розділяючого середовища.

Технологія екологічно чиста. Технологічна рідина очищається від дрібних твердих частинок в спеціальних концентраторах циклонного типу. При цьому отриманий концентрат також може розглядатися як джерело багатокомпонентних відходів.

14.9.3 Витягання срібла з відходів фотоматеріалів

Всі фотографічні матеріали складаються зі світлочутливих емульсивних і допоміжних шарів і підкладки. Як остання застосовуються високополімерні плівки, скло і папір. Фотографічні емульсивні шари містять галогеніди срібла у вигляді дисперсних кристалів, рівномірно розподілених в желатині. Фотоемульсивні шари в звичайних висушених світлочутливих матеріалах містять 40...60% галогенідів срібла (зазвичай AgBr), 30...50% желатину і 6...10 % ВОЛОГИ.

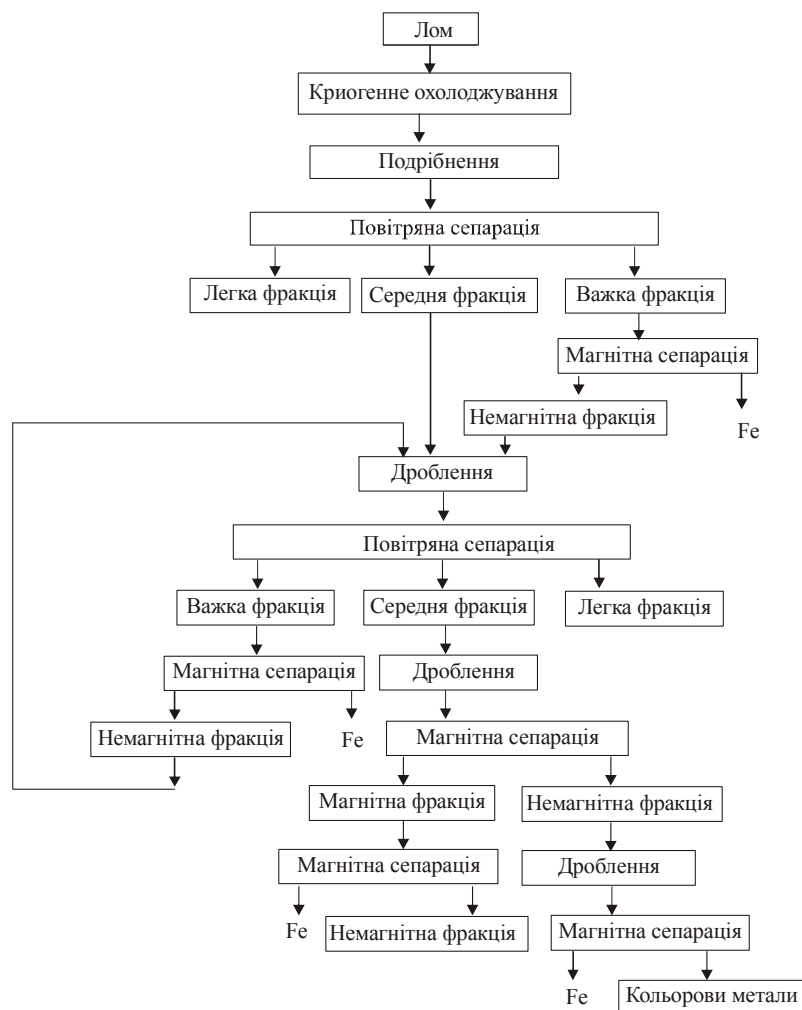
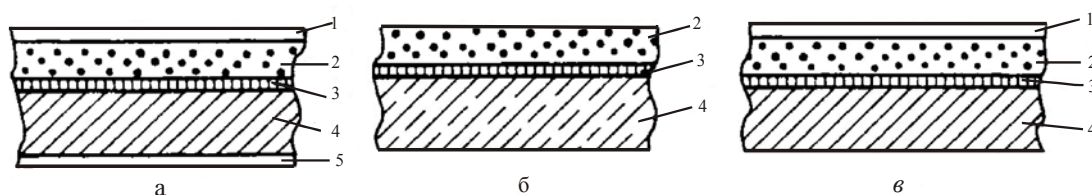


Рисунок 14.52 – Технологічна схема переробки електронного лому з повітряною і магнітною сепарацією

Вміст галогенідів срібла у фотографічних шарах змінюється в дуже широких межах залежно від характеру, призначення і типу фотоматеріалів. На рис. 14.53 показана будова фотографічних матеріалів для чорно-білої фотографії. Захисний шар 1 (плівка добре

задубленого желатину завтовшки близько 1 мкм) оберігає емульсивний шар 2 від можливих механічних пошкоджень, знижує каламутність емульсивного шару і підвищує контрастність матеріалу.

Товщина емульсивного шару в звичайних плівках складає: у негативних 15...25 мкм, позитивних 10...15 мкм і паперах 6...12 мкм (чорно-білі) і 25...45 мкм (кольорові фотоматеріали). Мікрористали полягають в негативних емульсіях з броміду срібла з домішкою йодиду і в позитивних – з броміду, бромід-йодиду, бромід-хлориду і хлориду срібла.



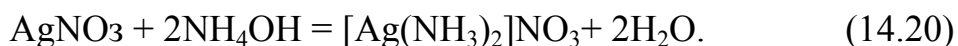
а – фотографічна плівка; б – фотографічна пластинка; в – фотографічний папір; 1 – захисний шар; 2 – емульсивний шар; 3 – підшарування; 4 – підкладка; 5 – протилежний шар

Рисунок 14.53 – Будова фотографічних матеріалів для чорно-білої фотографії

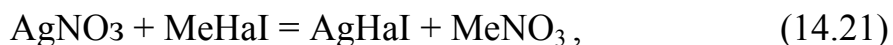
Підшарування 3 служить для міцного зчеплення емульсивного шару 2 з підкладкою 4 з плівками і пластинками. У фотопапері воно, крім того, запобігає проникненню емульсії в підкладку. На плівках і пластинках товщина желатинового підшару близько 1 мкм; для фотопаперу в нього вводять сірчаноокислий барій для підвищення білизни. Відповідно збільшується товщина підшару. Підкладка може складатися з плівки, скла і паперу. Фото- і кіноплівку в даний час зазвичай виготовляють з триацетатної целюлози. Протешар 5, що складається з желатину або лаку, оберігає плівку від скручування. Будучи підфарбований, він попереджає утворення ореолу віддзеркалення. Лаковий шар оберігає плівку від світлової дії розрядів статичної електрики, що утворюється при терті плівки.

При виготовленні емульсій початковими є водожелатиновий розчин галогенідів (бромистого калію KBr , бромистого амонію NH_4Br , йодистого калію KI , хлористого натрію $NaCl$ і ін.) та розчин азотнокислого срібла $AgNO_3$. Для аміачних емульсій застосовують водно-аміачний розчин $AgNO_3$, що отримується при додаванні до

водного розчину AgNO_3 25%-ного розчину аміаку по сумарній реакції



При змішенні початкових розчинів протікають наступні реакції:



або:



де **Me** – K, Na або NH_4 ;

Hal – Br, I або Cl.

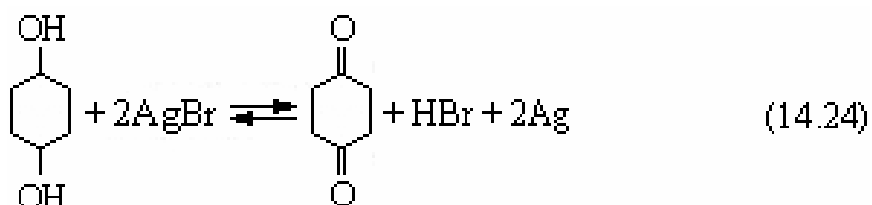
Галогенід срібла виділяється з розчину у вигляді мікрокристалів, що рівномірно заповнюють желатинове середовище. У 1 см^3 емульсії залежно від умов синтезу може бути присутніми від 10^9 до 10^{14} мікрокристалів. Отриману емульсію, точніше суспензію, вистояють, видаляють з неї промивкою або іншими способами нітрат того або іншого металу, залишковий аміак і надмірну сіль галогену і піддають другому вистояванню при $40 \dots 50^\circ \text{C}$, при якому в кристалах галогенідів виникають центри світлочутливості. Потім емульсію охолоджують до перетворення на твердий холодець. При виготовленні фотографічних матеріалів цей холодець розплавляють, фільтрують емульсію, наносять її на підкладку в поливних машинах і піддають емульсивні шари гелюванню і сушці.

У фотоемульсію крім основних реагентів вводять: стабілізатори, що зберігають властивості емульсії тривалий час, пластифікатори, що додають гнучкість і пластичність желатиновому шару, дубителі, що підвищують точку плавлення і міцність желатинового шару, антисептики, що оберігають емульсію від дії бактерій. При експонуванні фотографічного шару в освітлених його місцях відбувається фотохімічна реакція, при якій в кристалічній решітці галогеніду (броміду) срібла електрони переходять від іонів галоїду (бром) до іона срібла:



де $h\nu$ – енергія кванту.

Бром, що утворився по цій реакції, покидаючи мікрокристал, поглинається желатиною емульсивного шару. Срібло, що виділяється, служить для утворення прихованого фотографічного зображення. Прояв полягає в обробці плівки органічним відновником (гідрохиноном, метолом або іншими з'єднаннями), що поволі діє, вибірково поновлюючи срібло в тих зернах AgBr , які вже містили його у вигляді зародків прихованого зображення. На прикладі гідрохінону процес протікає по схемі:



В результаті приховане зображення посилюється і стає видимим срібним зображенням. Це зображення є зворотним - негативом, на якому світлим областям оригіналу відповідають темні плями і навпаки. Метою подальшої за проявом операції фіксації є повне видалення з емульсивного шару невідновленого при прояві галогеніду срібла. Для його розчинення використовують речовини, створюючи з сріблом розчинні комплексні з'єднання. Найбільш широке застосування для фіксації придбав тіосульфат натрію, кристалогідрат якого іменується гіпосульфітом. Окрім тіосульфату натрію як фіксуюча речовина використовують тіосульфат амонію. Розчинність галоїдних солей срібла у воді дуже мала. Добуток розчинності бромистого срібла:

$$[\text{AB}^+] [\text{Br}] = 5,3 \cdot 10^{-13}, \quad (14.25)$$

тобто при розчиненні AgBr у чистій воді насичення наступає при концентрації срібла – $8 \cdot 10^{-5}$ г/л. Концентрацію насичення при даному значенні добутку розчинності можна збільшити, зменшуючи дисоціацію срібної солі в розчині. Це досягається розчиненням бромистого срібла в розчинниках, що дають з сріблом комплексні з'єд-

нання. Якщо комплексний іон, що містить срібло, дисоціює в розчині по рівнянню

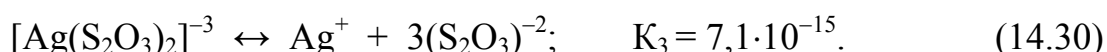
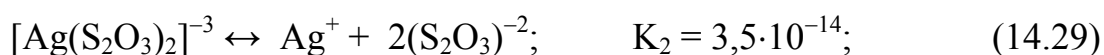


то константа дисоціації

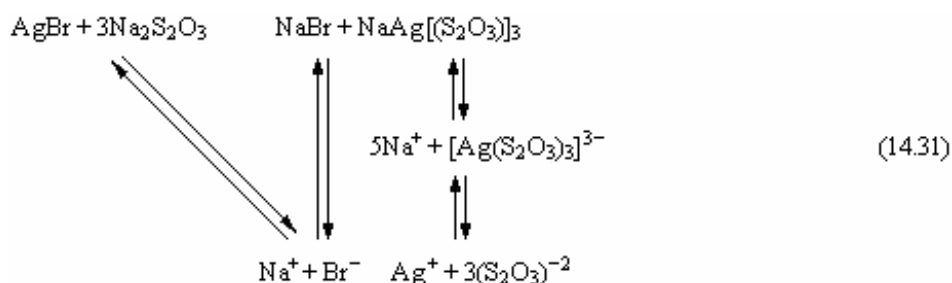
$$K = [\text{Ag}^+][\text{M}^{-2}] / [\text{AgM}^-]. \quad (14.27)$$

Чим менше константа дисоціації комплексного іона срібла, тим більше в розчині повинна бути загальна концентрація срібла, тобто тим більше розчинимо AgBr . У літературі приводяться різні формули комплексних з'єднань срібла. В загальному вигляді може бути представлено формулою $\text{Me}_{2n-1}[\text{AgS}_2\text{O}_3]_n$.

Константи дисоціації комплексних іонів:



При надлишку тіосульфату в реальних розчинах для забезпечення належної якості фотографій при фіксації застосовують приблизно 10-кратну кількість тіосульфату в порівнянні із стехіометрично необхідним. У розчині присутні одночасно усі три комплексні іони, причому переважають іони $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{-5}$. З поправкою на вказаний вище склад комплексного іону у фіксажному розчині, існує наступна система рівноваги:



При збільшенні кількості розчиненого срібла росте концентрація солі $\text{Na}_5[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]$, концентрація комплексного іону $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{-5}$ і, отже, концентрація Ag^+ . Коли остання збільшується настільки, що буде досягнуто добуток розчинності AgBr , розчин

буде насичено бромистим сріблом. Застосування надлишку тіосульфату забезпечує повний перехід бромистого срібла в розчин. Зазвичай початкові фіксажні розчини містять 250...400 г/л п'яти водного тіосульфату натрію. Вміст срібла в чорно-білому зображенні залежить від сюжету об'єкту зйомки і інших чинників. На побудову зображення витрачається менша частина срібла з емульсійного шару, велика ж його частина переходить у фіксажний розчин. В середньому у фіксажний розчин переходить 50...60 % срібла від нанесеного на світлочутливі матеріали. У разі фіксації фотопластин і фотопаперу цей показник може досягати 75 %, при фіксації ж кольорових плівок, фотопластин із знімками спектральних ліній, плівок з осцилограмами, промислових і медичних рентгенівських знімків - 80...90 %.

Відпрацьовані фіксажні розчини, що утворюються у дрібних споживачів світлочутливих матеріалів, зазвичай містять 2...7 г/л, рідко 14...15 г/л і лише у виняткових випадках 20 г/л срібла. У цих розчинах завжди є великий надлишок вільного тіосульфату натрію (або, рідше, амонію) і бромистий натрій. У них можуть бути присутніми сполуки, що додаються в процесі фіксації - метабісульфіт калію, оцтова кислота, хлористий амоній, алюмінієвий або хромовий галун, домішки солей заліза, міді і свинцю, а також не відмиті компоненти проявника і продукти його розкладання.

Відпрацьовані фіксажні розчини, що поступають на витягання срібла, вельми неоднорідні по складу. Вони часто забруднені сторонніми речовинами, що потрапляють в них при транспортуванні і в результаті змішування з іншими розчинами, які вживають у фотографії, наприклад, при вибілюванні, виражуванні і так далі. Перші (непроточні) промивні води від промивки фотоматеріалів після фіксації містять 1 2 г/л срібла.

На рис. 14.54 показана схема розподілу срібла по продуктах обробки світлочутливих срібловмістних матеріалів (на основі усереднених показників). Баланс показує, що у відходах фотоматеріалів (не рахуючи відходів плівки і паперу) підлягає поверненню близько 65 % срібла, нанесеного на світлочутливі матеріали. До складу відходів плівки і фотопаперу входять зношені («биті») кінофотоплівки, що втратили своє значення негативні і позитивні фото-

знімки і рентгенівські знімки, різні обрізання кіно-, фотоплівки і фотопаперу, браковані, засвічені або такі, що втратили чутливість з-за довгого зберігання фотоматеріали. Основними здавальниками цих відходів є мережа кінопрокату (термін служби демонстрованого фільму, як правило, неперевершує двох років), рентгенівські кабінети, фотоательє, лабораторії наукових установ. Бита плівка утворюється також у фотолюбителів, в організаціях, що займаються аерофотозніманням і тому подібне. Кольорова плівка є багатшаровою. Вона містить три емульсивних шари, в яких крім речовин, що вживають для чорно-білого зображення, містяться компоненти, які при появі дадуть кольорове зображення (фарбники). Залежно від складу фарбника виходить жовте, пурпурне і блакитне фарбування знімку.

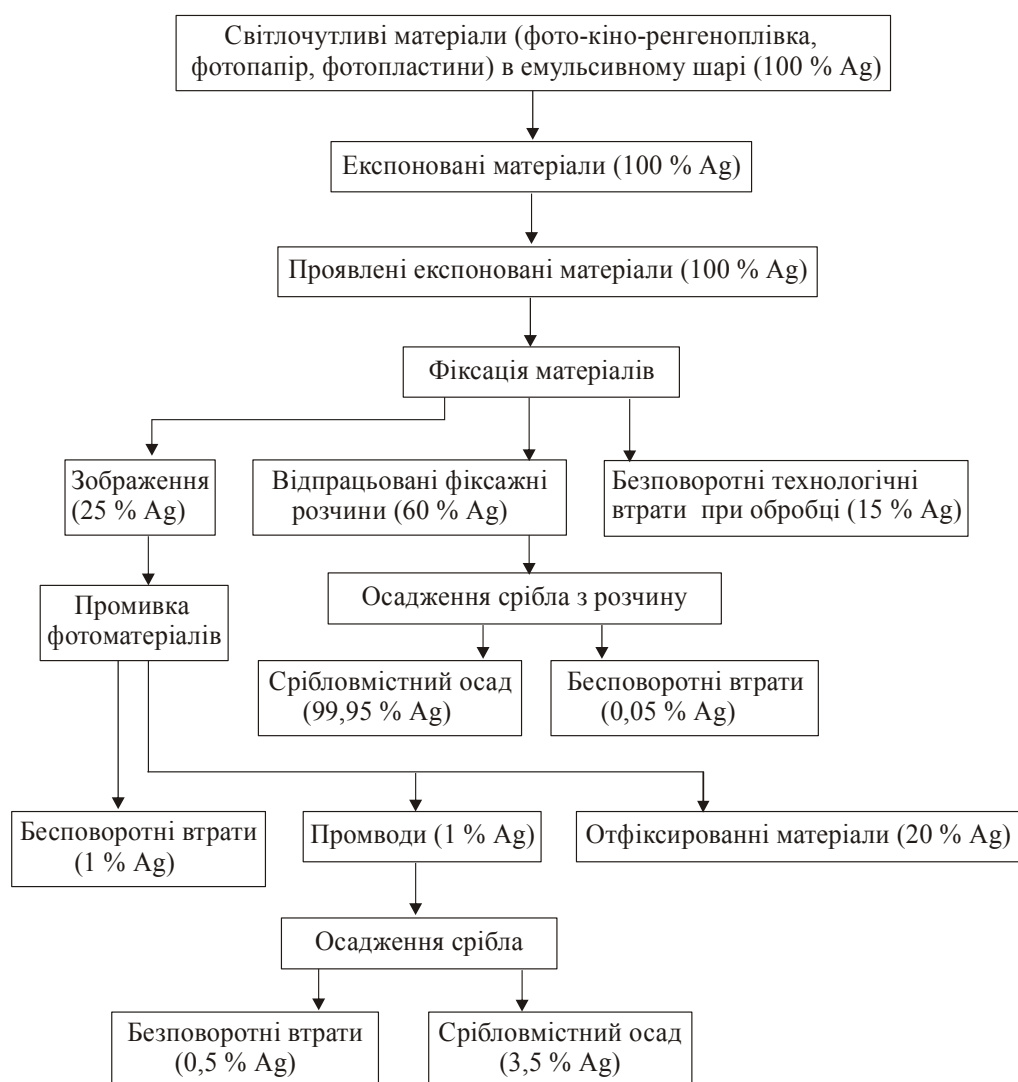


Рисунок 14.54 – Технологічна схема отримання срібла з відходів світлочутливих срібловмістних матеріалів

В результаті кольорового прояву в окремих шарах матеріалу утворюються однокрасочні і срібні зображення. Крім того, в одному з шарів (фільтровому) залишається колоїдне срібло. Оскільки срібні зображення і фільтровий шар закривають кольорове зображення, срібло слід видалити з матеріалу. Цю операцію проводять в дві стадії - вибілюванням червоною кров'яною сіллю і фіксацією за допомогою тіосульфату. Брак кольорової кіно-, фотоплівки містить дуже малу кількість срібла, а у ряді випадків взагалі не містить його. Цілком очевидно, що не можна об'єднати для переробки всі відходи матеріалів. З іншого боку, переробляти окремо фотовідходи від кожного здавальника фізично неможливо і нерентабельно, оскільки зустрічаються партії відходів масою менше 5 кг, а кількість здавальників вимірюється тисячами. У практиці вироблена наступна номенклатура фотовідходів, що переробляються:

- 1) медична рентгенівська плівка;
- 2) технічна рентгенівська плівка;
- 3) фотоплівка;
- 4) кіноплівка;
- 5) фототехнічна плівка;
- 6) флюорографічна плівка;
- 7) аерофотоплівка;
- 8) осцилографічний папір;
- 9) фотопапір.

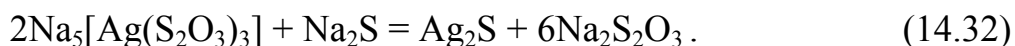
Тривалий час основу плівки виготовляли з нітроцелюлози. Ця плівка була пожежо- і вибухонебезпечною. Зберігання великих кількостей такої плівки пов'язано з великим ризиком. Накопичення плівки уникали і її зазвичай відразу спалювали. В даний час в промисловості використовують триацетатну основу плівки, яка не є пожежно небезпечною.

14.9.4 Витягання срібла з відпрацьованих фіксажних розчинів

14.9.4.1 Сульфідний спосіб

Цей спосіб отримав найбільше розповсюдження з хімічних способів в лабораторіях і централізованих пунктах. Найважливішим неметалічним реагентом для витягання срібла є сірчистий натрій $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Зі всіх реагентів, запропонованих для осадження срібла, він найбільш доступний, дешевий і надійний по обличчю і

швидкості протікання реакції, яка описується рівнянням



Сульфідний спосіб осадження срібла засновано на малому значенні добутку розчинності

$$2[\text{Ag}^+][\text{S}^{2-}] = 6,3 \cdot 10^{-50}. \quad (14.33)$$

Концентрація срібла в насиченому водному розчині сульфідру срібла складає близько 5...15 г/л. У розчині гіпосульфиту вона різко зростає за рахунок утворення комплексів, але все таки досягає тільки величин порядку сотих доль міліграма в літрі.

Реакція осадження Ag_2S в умовах перемішування протікає практично миттєво і до кінця. Проте Ag_2S випадає у вигляді дуже тонких частинок, тривалість відстоювання яких велика (десятки годин). Швидкість відстоювання залежить від дисперсності частинок, яка визначається початковою концентрацією срібла в розчині і зарядом частинок Ag_2S . Чим нижче початкова концентрація срібла, тим дисперсніше частинки Ag_2S і тим повільніше йде відстоювання. При надлишку іонів сірки або срібла вони адсорбуються частинками Ag_2S ; взаємне електростатичне відштовхування частинок утрудняє їх коагуляцію і погіршує відстоювання. Відстоювання Ag_2S відбувається найшвидше, коли осадження проводилося стехіометрично необхідною кількістю Na_2S . Швидкість відстоювання збільшується у декілька разів при підвищенні температури до 70...80 °С. На рис. 14.55 показана технологічна схема витягання срібла з відпрацьованих фіксажних розчинів сульфідним способом. Повне осадження відбувається за 20...24 години. Кінець осадження визначається по відсутності чорного осаду в пробірці з пробою, обробленою сірчистим натрієм.

Витрата технічного сірчистого натрію складає 1,1 г на 1 г срібла в розчині.

До недоліків способу відносяться:

- повільне відстоювання пульпи і обумовлена цим потреба у великих ємкостях, особливо при витяганні срібла з перших промивних вод;
- майже неминуча грязь при проведенні процесу, обумовлена розпливанням сірчистого натрію на повітрі;
- виділення сірководню, що вимагає обов'язкової установки вентиляції в приміщенні.

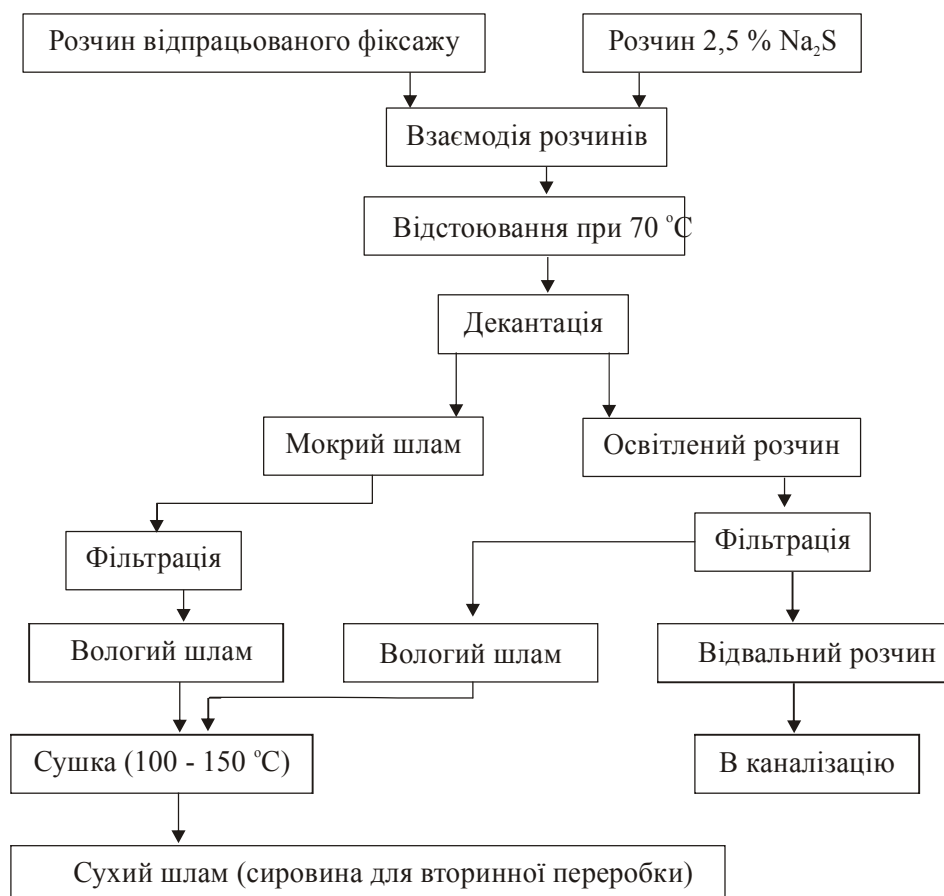
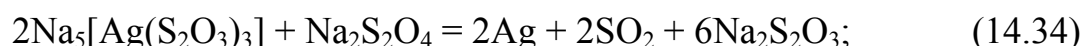


Рисунок 14.55 – Технологічна схема витягання срібла з фіксажних розчинів

14.9.4.2 Гідросульфідний спосіб

Гідросульфід натрію – це кристалогідрат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Осадження срібла гідросульфідом натрію протікає по реакціях



Реакції протікають повільніше, ніж при сульфідному способі і вимагають підігріву і перемішування. Срібло осідає з розчинів повністю. Осад складається з суміші металевого і сірчастого срібла із вмістом до 80 % Ag. Для осадження 1г срібла потрібно до 6 г технічного гідросульфіту. Основна перевага цього способу полягає в утворенні компактного і легко фільтруючого осаду. Недоліки способу: необхідність підігріву розчину до температури вище 40 °C, висока вартість і значна витрата реагенту. Якщо технічний гідросульфід не упаковано в герметичну тару, то він окислюється кис-

нем повітря і втрачає активність. Крім того, при осадженні срібла виділяється помітна кількість токсичного сірчистого газу.

14.9.4.3 Осадження срібла формаліном

Формалін (НСОН) застосовується у вигляді 40%-ного розчину. Він в звичайних умовах не розкладається і повністю витягує срібло з фіксажних розчинів. Проте питома витрата формаліну значно більше, чим витрата інших вживаних для осадження срібла реагентів. Істотним недоліком цього способу є неприємний запах в робочому приміщенні, що вимагає посиленої вентиляції. Для організації цього виробництва потрібна згода санітарно-епідеміологічної станції.

14.9.4.4 Осадження срібла ронгалітом

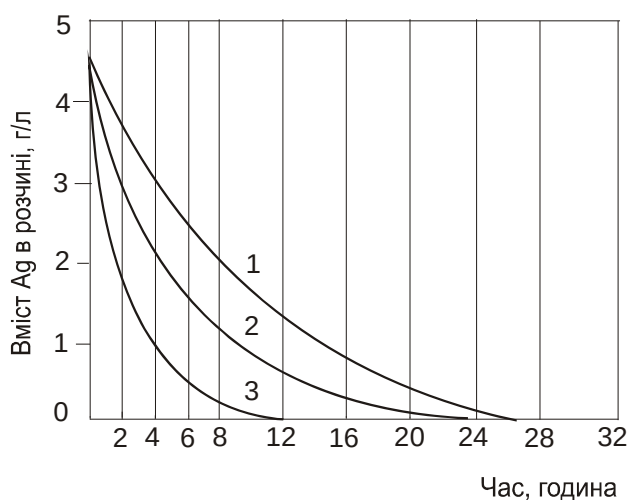
При осадженні до фіксажного розчину додають тонкий порошок ронгаліту в кількості 1,7 г на 1 г срібла. **Ронгаліт** є формальдегід-сульфоксилат натрію $\text{CH}_2\text{NaHSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Воно виділяється у вигляді металу на стінці реактору. Після кожної операції доводиться здирати його з поверхні стінки; при цьому можливі втрати срібла. До недоліків цього способу відноситься також необхідність організації режиму, який забезпечує збереження металевого срібла.

Зарубіжними патентами передбачається ще ряд хімічних способів витягання срібла з відпрацьованих фіксажних розчинів, наприклад, обробкою їх хлором, куховарською сіллю, йодистим калієм, гідролізованим розчином цукру або відпрацьованим проявником. Тіосульфатний розчин можна також розкласти кип'яченням з виділенням сульфідів срібла або упарюванням з подальшою обробкою концентрованою азотною кислотою.

14.9.4.5 Відновлення срібла металами

Спосіб цементації срібла з фіксажних розчинів більш електро-негативними металами привабливий тим, що його позбавлено від недоліків, властивих описаним вище хімічним способам, - реагенти дешеві, недефіцитні і не виділяють шкідливих газів. Як відновники

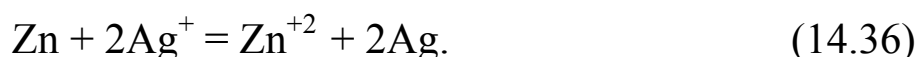
використовують алюміній, залізо і цинк. Дослідження залежності швидкості цементації від різних чинників проводилися в укрупненому (до 100 л розчину) масштабі. Як правило, розчини характеризуються слаболужною, рідше слабокислою, реакцією. Досліди з використанням залізної стружки - найбільш доступного і дешевого реагенту - не дали достатнього ефекту; відновлення срібла припинялося протягом 1 години унаслідок появи на поверхні стружки плівок оксидів і срібла, що перешкоджали подальшій цементації. Подальші досліди проводилися тільки з алюмінієм (стружка) і цинком (порошок з частинками крупністю ~ 100 мкм). На рис.14.56 показано вплив величини поверхні алюмінію на швидкість цементації.



1 – алюмінієві пластини (96 см², маса 200 г); 2 – алюмінієві пластини (235 см², маса 200 г); 3 – алюмінієва стружка (маса 200 г)

Рисунок 14.56 – Вплив величини поверхні алюмінію на швидкість цементації срібла

При визначенні питомої витрати металів-відновників виявилось, що вона значно перевищує теоретично необхідну кількість. Так, відповідно до рівнянь реакцій



Теоретична витрата алюмінію і цинку рівна відповідно:

$$27:(3 \cdot 107,9) = 0,084 \text{ г/г}; \quad 65,4:(2 \cdot 107,9) = 0,304 \text{ г/г},$$

а фактично він складає 1,5...2 г/г.

Сухий шлам від цементації розчинів алюмінієм містить 58...60 %, а від цементації цинком 40...50 % срібла. Найбільш ефективним і зручним відновником є цинковий пил. Оптимальні умови цементації: температура 18...20 °С і кислотність розчину, що не перевищує 0,05 %. Перед осадженням срібла необхідно визначити його вміст у відпрацьованих фіксажних розчинах і встановити дозування реагенту.

14.9.4.6 Іонообмінний спосіб

У сучасній металургії благородних металів іонний обмін застосовується для витягання золота і срібла з ціаністих і аміачних розчинів, які отримано при переробці руд і концентратів, що містять ці метали. При переробці фіксажних розчинів цей спосіб ще не придбав промислового значення, хоча численні дослідження, проведені в нашій країні і за кордоном, свідчать про його перспективність. Для витягання срібла з фіксажних розчинів за кордоном застосовуються в основному дуже основні аніоніти типу Дауекс-1 (фірма Dow Chemical, США), які поглинають тіосульфатні комплекси срібла без розкладання. Ці комплекси повністю витягуються при елююванні 6 % розчином NaCl. При високій концентрації срібла в розчинах цей спосіб нерентабельний з-за великої витрати дорогих смол і труднощі їх регенерації. Проте його може бути широко використано для уловлювання срібла, присутнього в невеликих концентраціях в промивних водах і розчинах, що містять 0,003...0,005 г/л срібла, та скидаються в даний час у відвал. У одному із зарубіжних патентів передбачається витягувати срібло з фотографічних розчинів дуже малих концентрацій обробкою розчину активованим лігніном. Поглинене ним срібло витягується у вигляді AgNO_3 обробкою лігніну азотною кислотою.

14.9.4.7 Електролітичний спосіб

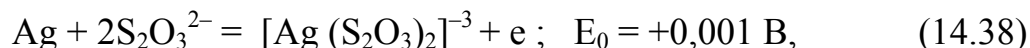
Срібло – один з найбільш електропозитивних металів. Стандартний електродний потенціал срібла для реакції



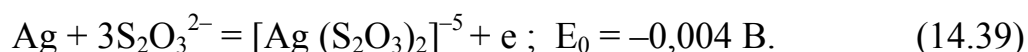
визначається значенням $E_0 = +0,799$ В.

У тіосульфатних розчинах у зв'язку з комплексоутворенням активність іонів срібла знижена, і потенціал срібла зміщується у бік електронегативних значень. Але і тут він залишається більш електропозитивним, ніж у більшості металів.

Для системи



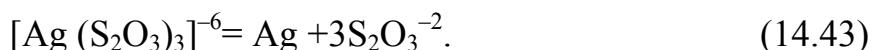
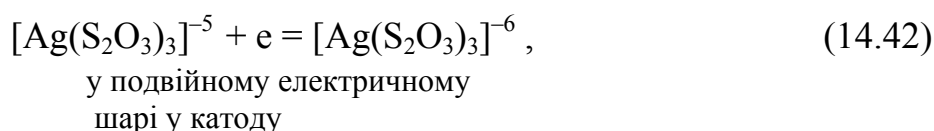
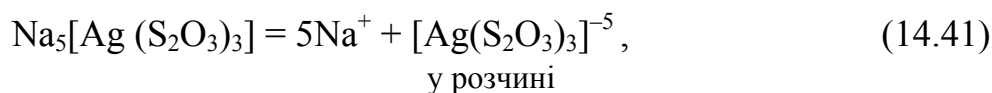
а для системи



При концентрації тіосульфату 250 г/л близько 83 % всього срібла, що міститься в розчині, знаходиться у вигляді іонів $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{-5}$, і залежність потенціалу срібла від концентрації його іонів виражається рівнянням Нернсту:

$$E = (-0,04 + RT/F) \ln \{ [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{-5} \} / [(\text{S}_2\text{O}_3)^{-2}]^3. \quad (14.40)$$

У розчині, що поступає на регенерацію із загальною концентрацією срібла 2,5 10 г/л, потенціал срібного електроду приймає значення $-0,15 \dots 0,1$ В, а після зниження загальної концентрації срібла до 1 мг/л знижується приблизно до $-0,34$ В. Виділення срібла на катоді засновано, згідно сучасним переконанням, на безпосередньому розряді комплексного аніону, адсорбованого на катоді, по схемі:

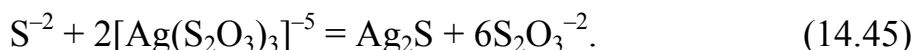


У електродних процесах беруть участь тільки ті іони, які знаходяться на відстані іонного радіусу від поверхні електроду. У міру зниження концентрації срібла в загальному об'ємі розчину дифузія його іонів до катоду сповільнюється, концентрація їх в прикатодному шарі різко зменшується, а це веде до зростання катодної по-

ляризації. У цих умовах стає можливим протікання на катоді побічного процесу відновлення тіосульфатних іонів до сульфідних:



Конвективні потоки приводять до змішування католиту з розчином в загальному об'ємі ванни, внаслідок чого відбувається осадження сульфїду срібла по реакції



Зростання катодної поляризації при зменшенні концентрації іонів срібла у катода приводить до виділення на катоді срібла у вигляді порошку. При цьому обидва катодні процеси - утворення порошкоподібного металевого срібла і його сульфїду - протікають одночасно, але у міру підвищення поляризації частка виділення сульфїду зростає. Одночасно збільшується дисперсність металевої фази і зменшується зчеплення осаду з катодом. Окрім виділення срібла і утворення його сульфїду на катоді протікають деякі побічні реакції, що викликають непродуктивну витрату струму. В першу чергу до них відноситься виділення на катоді водню, спостережуване за появою піни у катоду при електролізі фіксажних розчинів. Анодний процес при електролізі тіосульфатних розчинів полягає в окисленні тіосульфатних іонів до тетратіонатних:



Можливе також утворення в результаті цього окислення і інших політіонатів. Значна частина цих з'єднань знову відновлюється у катоду до тіосульфату, що викликає непродуктивну витрату струму. Відносна швидкість і послідовність протікання згаданих вище катодних процесів, що визначають вихід по струму, залежать від складу фіксажних розчинів, вмісту в них срібла, щільності струму і температури. При всіх температурах різке зниження виходу по струму спостерігається при переході від щільності струму, при якій виділяється компактний осад срібла, до щільності струму, відповідної виділенню шламоподібному осаду. Підвищення температури у всіх випадках приводить до збільшення виходу по струму, особливо сильно при низьких концентраціях срібла в розчині. Осо-

бливо різко виражена залежність виходу по струму від вмісту срібла в розчині. Низький вихід по струму в бідних сріблом розчинах свідчить про значну витрату струму на побічні процеси, не пов'язані з виділенням срібла.

Електроліз відпрацьованих фіксажних розчинів на кінокопіювальних фабриках, кино- і телестудіях переслідує дві мети - витягання срібла і регенерацію фіксажу для повторного використання. Тому витягання срібла з розчинів не повинно супроводжуватися значним руйнуванням тіосульфату або забрудненням електроліту сторонніми домішками. Ця умова здійснима тільки при режимах електролізу, що зводять до мінімуму зростання катодної поляризації, яке, як показує досвід, неминуче при зменшенні концентрації срібла в електроліті нижче за 0,5...1,0 г/л або при роботі із значною щільністю струму. Тому на підприємствах кінопромисловості при електролізі фіксажних розчинів застосовують катодну щільність струму в межах 10...40 А/м² і витягання срібла проводять не повністю, а лише знижуючи концентрацію його до 0,5...1 г/л. Після цього склад розчину коректують шляхом додавання свіжого тіосульфату, біосульфату і інших компонентів і знову направляють в баки для фіксації кіноплівки. Таким чином, розчин багато разів обертається в замкнутому циклі. Частина розчину виводиться з обороту, оскільки накопичення в нім різних домішок, що не видаляються при електролізі разом з сріблом, погіршує якість фіксації. З цієї частини срібло витягують повністю будь-яким з відомих способів.

Щільність струму при електролізі залежить від складу відпрацьованого фіксажного розчину і складає, А/м²:

Кислий розчин тіосульфату амонію	21,5...43
Кислий розчин тіосульфату натрію	10,8...21,5
Лужний розчин тіосульфату амонію	10,8...21,5
Лужний розчин тіосульфату натрію	5,4...10,8

Розчин перемішують за допомогою мішалок, що обертаються між нерухомими електродами, або між катодів, що обертаються, примусової циркуляції електроліту і продуванням повітря. Окрім енергійного перемішування як необхідні умови електролізу рекомендується кисла реакція електроліту, присутність в нім біосульфід-

ту натрію і желатину (в межах 0,01...0,001 %), що поліпшує характер катодного осаду. В цілому для системи витягання срібла з відпрацьованих фіксажних розчинів в кінопромисловості характерні крупні масштаби виробництва при щодо малої продуктивності електrolізерів, стабільність складу розчинів, що переробляються, і отримання на катоді компактного осаду металевого срібла. Здирання останнього з катоду трудомістке. Строге дотримання заданого технологічного режиму вимагає безперервного контролю за ходом процесу і високої кваліфікації обслуговуючого персоналу.

Раніше указувалося, що збільшення катодної поляризації приводить до виділення на катоді срібного порошку спільно з сульфідом срібла. Це обставина, що обмежує підвищення щільності струму при електролізі фіксажних розчинів в кінопромисловості, була використана для розробки технології електролізу, придатної для умов малих лабораторій, для яких отримання на катоді компактного осаду срібла зовсім не обов'язково. Більш того, отримання шламоподібного срібловмісного продукту, що потребує подальшої металургійної переробки, в даному випадку переважно для забезпечення збереження дорогоцінного металу. У цих умовах природно вести електроліз в такому режимі, щоб весь осад виходив у вигляді шламу, який сам сповзає з катоду. Для цього необхідно підвищити катодну щільність струму, що приводить одночасно до збільшення продуктивності електролізних ванн. При такому рішенні відпадає необхідність перемішування електроліту, а також безперервного контролю щільності струму і вмісту срібла в розчині. Досить перевіряти в кінці електролізу повноту осадження срібла. Нарешті, замість трудомісткої операції здирання катодного осаду застосовуються операції відстоювання пульпи, що утворилася, і фільтрації шламу, що вимагає мінімальних зусиль. Умови зчеплення з катодом отримуваних осадів, їх характер і хімічний склад залежать від концентрації розчинів і щільності струму при електролізі.

Для багатих сріблом розчинів (~ 14 г/л Ag) зміна характеру катодного осаду від щільного, такого, що володіє металевим блиском, до чорного шламоподібного відбувається в діапазоні щільності струму $45 \dots 60$ А/м². Подальше підвищення щільності струму до 200 і навіть 500 А/м² принципово не впливає на характер осаду, але

істотно знижує вміст в нім срібла:

Щільність струму, А/м ²	10	60,3	201	500
Вміст срібла, %	97,3...97,6	94,7...95,6	90,4...93,0	84,3...84,6

При вмісті срібла в розчинах - 6 г/л повна втрата зчеплення осаду з поверхнею катода спостерігається при щільності струму 60 А/м². У міру зниження кількості срібла в розчині початок утворення чорного шламоподібного осаду зміщується у бік нижчої щільності струму; для розчинів, що містять 1...1,75 г/л срібла чорний осад (що містить 80...81,6 % Ag) утворюється вже при щільності струму 10 А/м². Із збільшенням щільності струму погіршується фільтруємість шламу.

Одночасно із зниженням вмісту в осадах срібла збільшується вміст в них сірки. Раціональний склад опадів, що розраховано за даними хімічного аналізу, показав, що у всіх осіданнях срібло знаходилося в надлишку проти складу Ag₂S. Це показує, що при всій щільності струму і концентраціях срібла в розчинах на катоді відбувається розряд іонів срібла до металу. Утворення сульфідів срібла при високій щільності струму - процес супутній виділенню металевого срібла, а не замінюючий його. Для опадів, що отримуються при високій щільності струму, характерне утворення високодисперсних частинок металевого срібла, близьких за розміром до частинок сульфідів срібла. Цим пояснюється відсутність сегрегації частинок при відстоюванні і фільтруванні пульпи. Залежність складу катодних опадів від концентрації срібла в розчині при щільності струму 60 і 200 А/м² показала, що із зменшенням концентрації срібла в розчині його вміст в осіданні убуває майже лінійно; зміст сірки в осіданні при низьких концентраціях срібла в розчині зростає досить помітно: з 2...3 до 8 %.

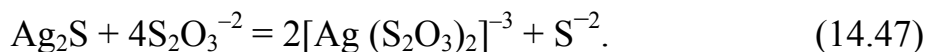
Дослідження показало, що застосування щільності струму не нижче 60 А/м² гарантує отримання мимоволі сповзаючих катодних опадів в розчинах з будь-якою концентрацією срібла. Для отримання ж опадів, що задовільно фільтруються, щільність струму не повинна перевищувати 210 А/м². Це доцільно і для отримання багатших сріблом опадів. Оскільки в промислових умовах осідання не піддаються промивці, в дисперсних важкофільтруємих пульпах за-

лишатиметься більше розчину, що містить гіпосульфїт і інші компоненти відпрацьованого фіксажного розчину, які при сушці осаду залишаються в нїм. Це приведе до збїднення шламів і труднощам при їх подальшій переробці. Підвищення температури перешкоджає втраті зчеплення осаду з катодом. При концентрації розчину 13...15 г/л Ag щільності струму близько 60 А/м² і 20 °С спостерїгалася повна втрата зчеплення осаду з катодом, а при 40 °С близько 0,9 % (по масі) осаду не змивалося з катоду. Аналогічні результати були отримані і для розчинів з меншою концентрацією срібла. Оскільки з підвищенням щільності струму пропорційно зростає продуктивність ванн, доцільно працювати з максимально допустимою щільністю струму. Зазвичай їх підтримують в межах 120...210 А/м². У лабораторіях, де переробляються невеликі об'єми розчинів, можна, з метою поліпшення фільтруємості пульпи, застосовувати і нижчу щільність струму, але неодмінно вище 60 А/м².

Як вже указувалося, при підвищеній щільності струму катодні осідання складаються з дисперсних частинок срібла і його сульфїду, які порівняно поволі відстоюються. Застосування флокулянтів поліакриламїду, алюмінієвих квасців і інших для прискорення відстоювання при дослідженнях у ряді випадків давало позитивні результати; проте при масовій перевірці в умовах малих лабораторій не вдавалося добитися відтворюваності цих результатів. Це пояснюється надзвичайною неоднорідністю хімічного складу відпрацьованих фіксажних розчинів і характером опадів. Вдало підібрані склади осаджувачів і режими осадження для пульпи якого-небудь одного складу і характеру виявлялися непридатними для інших пульп. Тому флокулянти при відстоюванні пульп застосування не знайшли. Швидкість відстоювання істотно збільшується при підвищенні температури унаслідок зниження в'язкості розчинів, інтенсифікації броунівського руху і зростання кристалів твердої фази. Тому відстоювання пульпи після електролізу слід вести при підігріві. Проте підвищення температури пульпи збільшує швидкість деяких небажаних вторинних реакцій, наприклад, виділення сірководню. Тривалий контакт срібловмісного шламу з розчином, а також з повітрям в процесі відстоювання і фільтрації, викликає втрати срібла за рахунок його зворотного переходу в розчин. В результаті

концентрація срібла у фільтраті досягає 0,1...0,2 г/л, а іноді і вище.

Для того, щоб пояснити це явище, потрібно докладніше розглянути рівноваги в розчині і в пульпі. Частинки сульфідів срібла в пульпі взаємодіють з тіосульфатними іонами по реакції



Розчин після електролізу містить окислювачі – анодні продукти окислення тіосульфату (тетратіонат та інші політіонати натрію). Ці анодні продукти окисляють іони сірки по реакції



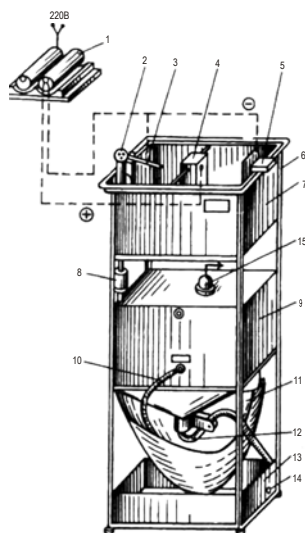
Оскільки добуток розчинності Ag_2S , визначуваний як $[\text{Ag}^+]^2[\text{S}^{-2}]$, при даній температурі постійний, зникнення з розчину іонів сірки спричиняє за собою зсув рівноваги реакції управо, тобто перехід срібла в розчин у складі тіосульфатного комплексу. Можливо, також безпосереднє окислення іонів сірки киснем, розчиненим у фіксажному розчині, або киснем повітря на межі з розчином. Спостереження підтвердили, що швидкість зворотного переходу срібла в розчин збільшується в умовах аерації вологого шламу.

Для скорочення цих втрат срібла необхідно:

- 1) направляти на електроліз фільтрат від фільтрації шламу, об'єм якого складає 3...5 % від загального об'єму пульпи;
- 2) максимально скоротити тривалість розділення твердої і рідкої фаз в пульпі.

14.9.5 Конструкція електролізних апаратів

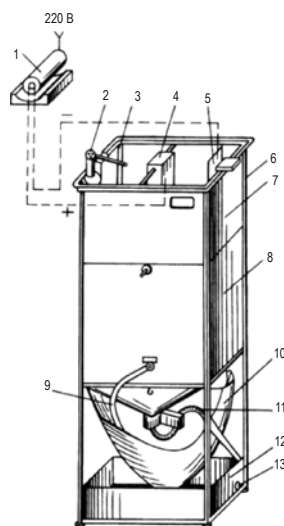
Спочатку апарати М-1 і М-2 служили для витягання срібла з відпрацьованих фіксажних розчинів хімічним способом. Потім вони були переобладнані для електролітичного витягання срібла з розчинів. Для цього була видалена перегородка у верхній ванні апарату, в ній були встановлені електроди, зняті змішувач розчинів і водоструминний насос, змінено кріплення управління важеля спускового затвору. Пристрій електролізних апаратів М-1 і М-2 показано на рис. 14.57 та рис. 14.58.



1 – випрямлювач; 2 – ручка верхнього затвору; 3 – катоди; 4 – анод вугільний; 5 – панель ебонітова; 6 – каркас; 7 – ванна електролізна; 8 – трубка сполучна; 9 – камера оса-дження; 10 – шланг для зливу розчинів; 11 – фільтр мішковий; 12 – затвор нижній; 13 – піддон; 14 – штуцер піддону; 15 – електронагрівач

Рисунок 14.57 – Загальний вигляд електролізної ванни М-1

У електролізних ваннах апаратів М-1 і М-2 встановлено два катоди із сталі 1Х18Н9Т, між якими підвішують графітовий анод. Катоди кріплять болтами до внутрішніх бортів ванни. Як ізолятор застосовують вініпласт або ебоніт. Анод надягають на латунний стрижень, який слуге одночасно підвіскою і струмоводом. Анод і катоди підвішують так, щоб їх нижні кінці знаходилися на висоті 20...25 мм від дна ванни.



1 – випрямляч; 2 – ручка верхнього затвору; 3 – катоди; 4 – анод вугільний; 5 – панель ебонітова; 6 – каркас; 7 – ванна електролізна; 8 – камера оса-дження; 9 – шланг для зливу розчинів; 10 – фільтр мішковий; 11 – затвор нижній; 12 – піддон; 13 – штуцер піддону

Рисунок 14.58 – Загальний вигляд електролізної ванни М-2

У табл. 14.7 приведена технічна характеристика електролізних апаратів М-1 і М-2.

Таблиця 14.7 – Технічна характеристика електролізних апаратів М-1 і М-2

Параметр	М-1	М-2
Кількість випрямлячів ВСА-10	2	1
Сила струму, А	20...24	10...12
Напруга, В	6	6
Кількість анодів	1	1
Кількість катодів	2	2
Розміри, мм:		
анодів	360×90×40	200×90×40
катодів	375×100×1,5	215×100×1,5
Ємкість електролізної ванни, л	50	15
Тривалість електролізу з розрахунку на 50л розчину в апараті М-1 і 15 л розчину в апараті М-2 при умовній концентрації срібла U 6 г/л, година	6 7	4 5
Витрата електроенергії, кВт-год/кг срібла	2,5	2,5
Габарити апарату (У Д Ш), м	1,5×0,6×0,6	1,1×0,2×0,4

Після підготовки апарату до роботи і визначення вмісту срібла у відпрацьованих фіксажних розчинах у верхню ванну заливають розчин і включають постійний струм. Тривалість процесу електролізу залежить від концентрації срібла в розчині. Після закінчення циклу електролізу пульпу з верхньої ванни зливають в осаджувальну камеру. Залишки шламу змивають водою в камеру.

14.9.6 Технологія витягання срібла з відпрацьованих фіксажних розчинів

Електроліз відпрацьованих фіксажних розчинів в апаратах М-1 і М-2 не вимагає постійного спостереження за ходом процесу. Тривалість циклу електролізу визначається (при повному використанні об'єму ванни) концентрацією срібла в розчині і силою струму.

Відповідно до закону Фарадея, 1 А-год. повинна виділити на катоді $107,9:26,8 = 4,02$ г срібла, де 107,9 – електрохімічний еквівалент срібла, а 26,8 – кількість А-год., що необхідна для виділення 1 г-екв будь-якої речовини. Проте по вказаних вище причинах вихід

по струму при електролізі відпрацьованих фіксажних розчинів складає близько 50 %. Практично можна прийняти, що 1 А-год. виділяє 2 г срібла. Тривалість циклу електролізу в апараті М-1 при вмісті у фіксажних розчинах 6...7 г/л срібла складає 6...7 годин. За цей час повністю освітлюється розчин в осаджувальній камері навіть без підігріву і його можна злити, звільняючи місце для прийому наступної порції пульпи. У зв'язку з швидкою корозією чохлів електронагрівачів і їх частим виходом з ладу, з цієї причини нагрів пульпи в осаджувальних камерах практично не застосовують.

Щільність струму при електролізі не слід тримати вище 210 А/м², щоб уникнути утворення тонкодисперсного шламу, помітного нагріву електроліту і виділення сірководню. Срібло краще всього виділяється в слаболужному середовищі. Перед початком електролізу рекомендується додавати до електроліту технічну кальциновану соду з розрахунку 1...2 г соди на 1 л розчину. Це зменшує виділення сірководню, збільшує електропровідність розчину (знижуючи цим температуру нагріву розчинів), підвищує катодний вихід по струму і знижує кислотність розчинів, що зливаються в каналізацію.

14.9.7 Зіставлення способів витягання срібла

Зіставлення електролітичних і хімічних способів витягання срібла дозволяє відзначити їх переваги і недоліки. Загальним недоліком хімічних способів витягання срібла з відпрацьованих фіксажних розчинів є потреба в реагентах, не завжди доступних на місцях. Такі реагенти, як гідросульфід і ронгаліт, дорогі і іноді дефіцитні. Сірчистий натрій - дешевий реагент, але спосіб з його використанням незручний з-за тривалого відстоювання пульпи. Загальним недоліком способів хімічного осадження є виділення шкідливих газів, що вимагає установки вентиляції і знешкодження викидів. Способи цементації позбавлені цього недоліку, але вони мають низьку продуктивність.

Електролітичний спосіб має безперечні переваги перед хімічними. Він відрізняється простотою і не вимагає витрати реагентів. Електролізні ванни зручні в обслуговуванні. При електролізі значно

менше виділяється шкідливих газів, що викликають погіршення санітарно-гігієнічних умов праці персоналу і забруднення навколишнього середовища. Економічні розрахунки показали, що застосування електролізу забезпечує найнижчу собівартість переробки фіксажних розчинів, саме з цієї причини при організації витягання срібла з відпрацьованих фіксажних розчинів в малих лабораторіях перевага була віддана електролітичному способу. Проте місцеві умови, наприклад дефіцит електроенергії, дуже малі об'єми розчинів, визначають іноді доцільність застосування хімічних способів, переважно осадження сірчистим натрієм, і цементації. Не виключається і часткове застосування осадження срібла сірчистим натрієм і в централізованих пунктах-лабораторіях, обладнаних електролізними апаратами.

14.9.8 Витягання срібла з відходів плівки, фотопластин і фотопаперу

Озолення плівки і фотопаперу з подальшою металургійною переробкою золи на спеціалізованих заводах не може бути визнане принципово правильним методом витягання срібла, оскільки при цьому знищується основа плівки і фотопаперу. Це заперечує принципу комплексного використання сировини, що забезпечує максимальний економічний ефект. Проте часто виникають ситуації, коли регенерована основа плівки і фотопаперу по технологічних причинах не має збуту; зокрема, це відбувається при переробці змішаного браку плівки. Змішану регенеровану основу плівки використовувати в цьому ж виробництві недоцільно, а сортування її практично неможливе або обходиться дуже дорого. У цих випадках деякі підприємства, як в СНД, так і за кордоном, практикують спосіб спалювання плівки і фотопаперу. Проте при реалізації цього способу необхідно забезпечити мінімальні втрати срібла в золі з газами, що відходять, шляхом регулювання режиму спалювання і належної організації газоочистки.

На заводі фірми «Eastman Kodak» в США спалювання змішаної плівки і фотопаперу проводять в спеціальній печі продуктивністю 50 т/добу, яку обладнано автоматичною системою завантаження

сировини, колосниковими рашітками з поворотно-поступальним рухом для вивантаження золи і вібраційним транспортером, що подає золу безпосередньо в бункери. У камері спалювання температуру підтримують на рівні 760 °С шляхом регулювання швидкості завантаження сировини, подачі первинного повітря і охолоджуючої води, що поступає в камеру через спеціальні розпилюючі форсунки. Гарячі гази доопалюються вторинним повітрям в спеціальній камері. Гази, що відходять, зрошуються водою в охолоджувальній камері і при 315 °С поступають в електрофільтр, що уловлює 99 % пилу. Наголошується, що вартість такої печі і електрофільтру складала близько 1 млн дол., а вартість срібла, що витягується за рік, у декілька разів перевищує цю цифру.

Проте не всі установки для спалювання плівки і фотопаперу характеризуються такою технічною досконалістю. У ряді випадків плівку і фотопапір спалюють в примітивних умовах, втрачаючи частину золи і отруюючи навколишнє середовище. В даний час ведуться дослідницькі роботи з створення нових конструкцій печей, що забезпечують мінімальні втрати золи.

Дослідження, проведені в печах ризького цеху ВДМ, показали, що оптимальний вихід золи складає при спалюванні всіх видів плівки -10 % і при спалюванні фотопаперу 18...20 %. Для фотопаперу він вищий, оскільки на нього наносять баритовий підшар. Ці дослідження показали також, що при зниженні виходу золи з плівки і фотопаперу (за рахунок збільшення тривалості циклу спалювання) вміст срібла в золі не зростає. Очевидно, це відбувається з-за випаровування срібла при тривалому нагріві. При спалюванні плівки в печі в наведених умовах не спостерігають так званого пережога (вкраплень в золі металевих корольків). Ці вкраплення виявляються тільки у вогнетривких виламуваннях з печі при її ремонті, які направляють на спеціалізований завод для витягання срібла. При позапічному спалюванні плівки зола часто містить металеві вкраплення, а загальний вихід срібла в порівнянні зі спалюванням в печах, істотно нижче.

Останнім часом з'явилися розробки, які передбачають піроліз основи плівки і фотопаперу замість спалювання. При цьому, природно, також як і при спалюванні, знищується основа плівки, але

втрати срібла можуть бути істотно понижені. На фірмі «Van Slyke» через вертикальну реторту, що вміщає відходи плівки і фотопаперу, пропускають відновний газ, що викликає піроліз матеріалів. При цьому виділяються гарячі гази, і утворюється суміш золи з вуглецем. Через цю суміш пропускають нагріту до 700 °С суміш повітря і водяної пари. При цьому утворюється зола, що містить відновлене срібло (яке витягують з неї відомими методами), і горючий газ, що містить водень, використовуваний для піролізу плівки і паперу. На фірмі «Cameron» передбачено нагрів срібловмістних відходів фотоматеріалів перегрітою парою до температури вище 350 °С. Після сублімації органічних речовин залишається зола, з якої срібло можна витягувати плавкою або флотацією.

Змив емульсивного шару за допомогою хімічних реагентів з неекспонованої плівки, що містить срібло у вигляді броміду, можна зняти киплячою водою. Нарізану на дрібні шматки плівку завантажують в бетонні або цементовані баки з водою, що нагрівається гострою парою. При цьому желатин розплавляється, і емульсія відділяється з плівки. Проте желатин утримує бромісте срібло в суспензії. Для руйнування желатину, після якого бромісте срібло може бути відокремлене від розчину відстоюванням, емульсію обробляють в бетонних або цементованих баках протягом 3...4 хвилин киплячим 6 % розчином сірчаної кислоти. З експонованої плівки емульсивний шар змивається пагано. Її обробляють не водою, а гарячим розчином каустичної соди. При цьому кислотна обробка відпадає. Деякі із запропонованих лужних розчинів містять добавки ціанідів, поташу, карбонатної солі і хлористого натрію. З поверхні фотопластин - відходів виробництва і що втратили своє значення негативів - емульсивний шар змивають, занурюючи їх в киплячий (що підігрівається гострою парою) розбавлений розчин каустичної соди. Тривалість обробки складає 6...8 хвилин. У інших баках, також при обігріві гострою парою, ведуть відстоювання, додаючи як коагулянт сульфат алюмінію. Відстоювання триває 1,5...2 години, після чого освітлену рідину декантують за допомогою пристрою поплавця, шлам витягують з баків у міру накопичення. Висушений в поличних сушильних шафах шлам містить до 50 % срібла.

Розроблено багато варіантів кислотних (із застосуванням со-

ляної, азотної і оцетової кислот) і лужних способів змиву емульсивного шару з фотовідходів. Їх загальні недоліки: значна витрата хімічних реагентів, токсичність переділу, необхідність устаткування місцевої вентиляції, необхідність застосування флокулянтів для прискорення відстоювання осаду. В даний час чисто хімічні способи змиву емульсивного шару поступаються місцем способам змиву за участю ферментів, детально описаним нижче. Зазвичай емульсивний шар з поверхні фотопаперу змивають хлорним розчином. Для цієї мети застосовують реактори з неіржавіючої сталі місткістю близько 800 л. У реакторі готують 500 л 1,5...2,0 %-ного розчину, завантажують в нього 120... 160 кг відходів фотопаперу і перемішують механічною мішалкою протягом 10...20 хвилин. При повному видаленні емульсивного шару глянцева сторона паперу стає матовою. Пульпу перекачують у відстійник з неіржавіючої сталі. Відстоювання проводять протягом 2...4 годин, декантований розчин фільтрують на нутч-фільтрі. Осад сушать на деках в поличній електричній сушильній шафі при температурі 110...120 °С протягом 24...40 годин, потім охолоджують і упаковують в металеві ящики. Відпрацьований папір промивають чистою водою до повного видалення білого хлопьеподібного осаду. Промивні води направляють на відстоювання. Спосіб руйнування желатину емульсивного шару за допомогою ферментів найбільш перспективний.

Ферменти - це специфічні білкові речовини (з молекулярною масою від десятків тисяч до мільйона і більш), які служать біологічними каталізаторами. Вони сприяють різним перетворенням білків, жирів і вуглеводів, розщеплюванню або побудові їх. Як всякі каталізатори, ферменти знижують енергію активації, необхідну для здійснення даної хімічної реакції, направляючи її обхідним шляхом - через проміжні реакції, що вимагають значно меншої енергії активації. Активність ферментів дуже велика. Вони сприяють перетворенням такої великої маси речовини, яка у багато разів перевищує кількість самого ферменту. В даний час відомо більше тисячі різних ферментів. Практичне використання в техніці, медицині, сільському господарстві і інших областях знаходять головним чином різні гідролази-ферменти, що каталізують гідроліз, тобто розщеплювання за участю води різних складних органічних сполук на про-

стіші. Виробництво ферментних препаратів складається з двох головних етапів.

1) отримання ферментної сировини, тобто вирощування мікроорганізмів (або отримання культуральної рідини), багатих даним ферментом або що містять фермент спеціальної якості; рідше використовують сировину рослинного або тваринного походження.

2) виділення з отриманої ферментної сировини необхідних ферментних білків або у вигляді комплексу, або окремих, в тому або іншому ступені очищених, тобто виділення ферментів з біомаси мікроорганізмів або з відповідних культуральних рідин.

Перший етап є переважно завданням мікробіологів, другий – біохіміків і хіміків білку. На Шосткинському хімічному заводі (Україна) досліджено спосіб видалення з триацетатною кіноплівки фотографічної емульсії і желатин підшару за допомогою бактерійних протеолітичних ферментів, що містяться в культуральній рідині *Bacillus Subtilis-mesentericus*. Ця рідина була отримана на напіввиробничій мікробіологічній установці, побудованій на заводі. Подрібнену на різальній машині плівку обробляли в реакторі при перемішуванні розчином ферменту при 45 °С. Цей спосіб забезпечував регенерацію триацетатною плівки і був упроваджений у виробництво. Кількість регенованої плівки складала в середньому 250...300 % від нерозбавленої культуральної рідини НБ-8. Проте активність ферментного розчину була невисокою, що не дозволяло достатньо глибоко розщепнути желатину. Для отримання срібловмістного шламу довелося ввести додаткову операцію кислотного гідролізу емульсивних змивів.

В інституті біохімії АН України було розроблено спосіб регенерації срібла і основи триацетатною плівки за допомогою препарату Протеназа-1, що є комплексом протеолітичних ферментів, що продукується актиномецитом *Streptomyces griseus*. Цей комплекс, найбільш могутній зі всіх відомих, розщеплює желатину більш глибоко, тобто до найбільш низькомолекулярних фрагментів. Експерименти показали, що Протеназа-1 інтенсивно гідролізує желатину фотоемульсій, облягаючи одночасно з цим шлам, що містить 45 % срібла (в порівнянні з 35 % за старою технологією). Змив емульсивного шару проводиться при 45 °С. При рН=6...7,8 гідроліз протікає майже однаково, що дозволяє використовувати водні роз-

чини ферментного препарату. Середня молекулярна маса желатину під дією препарату *Str. griseus* після 1 години гідролізу знижувалася майже в 20 разів і складала близько 3000, тоді як для молекул початкового білка вона рівна 60000. За цей же час кількість срібла в розчині фотоемульсії падає до нуля. Глибокий гідроліз желатину дозволяє змивати з різних видів основи не тільки емульсивний шар, але і підшар. Препарат Протеназа-1 є сухий порошок, що добре зберігається і транспортується, достатньо стабільний по активності і складу. Застосування такого препарату дозволило б легко регулювати активність і дію ферментного розчину, а також організувати змив емульсивного шару кіно-, фото- і рентгенівської плівки безпосередньо в місцях її накопичення.

На заводі вторинних дорогоцінних металів для зняття емульсивного шару з плівки запропоновано застосовувати ферментний препарат Протосубтілін, вирощений з культуральної рідини продуценту *Bac.Subtilis*. Цей вітчизняний порошкоподібний препарат використовується в шкіряній промисловості для пом'якшення шкір сировини і в тваринництві - як добавка до кормів і комбікормів. Застосування ферментів для змиву з плівки емульсивного шару практикується і в зарубіжній практиці. Так, фірма «Sramec» рекомендує використовувати для цієї мети панкреатин (трипсин) - протеолітичний фермент тваринного походження - і приводить наступний режим змиву емульсивного шару з плівки:

1) обробка плівки лужним ($\text{pH}=8\dots9$) розчином, що містить до 0,2 % панкреатину при температурі 40 °С; витрата панкреатину - 1 г/кг рентгенівської плівки;

2) розбавлення пульпи промивними водами від промивки регенованої основи плівки;

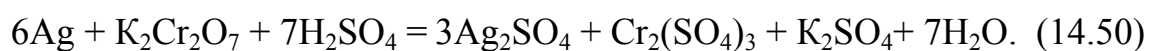
3) підкислення розчину 20 %-ной сірчаною кислотою до $\text{pH}=2\dots3$, відстоювання, декантація освітленого розчину і сушка срібловмістного шламу.

Для видалення срібла без руйнування основи і желатину найбільшого поширення набув спосіб вибілювання плівок і фотопаперу розчином мідного купоросу і куховарської солі по реакції:



Окислювальний потенціал системи $\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^{+}$ недостатній для окислення срібла з отриманням розчину соли срібла відчутної кон-

центрації. У присутності NaCl іони срібла зв'язуються в нерозчинний AgCl що змщує реакцію управо. Хлорид срібла відкладається в желатиновому шарі плівки. Для його розчинення використовуються фіксажні розчини, часто - скидні, з яких заздалегідь електролізом видалено срібло. Достоїнства цього способу - дешевизна і доступність реактивів і цілком прийнятна швидкість процесу вибілювання. До недоліків його відносяться багатостадійність (вибілювання, обробка фіксажним розчином, витягання срібла з розчину) і токсичність солей міді. Цей спосіб використовують також при переробці відходів фотопаперу. Представляє інтерес обробка проявленою і отфіксованою плівки реагентами, що окисляють срібло з утворенням його розчинних солей. До таких реагентів відносяться персульфат амонію, що вживається у фотографії як ослаблювач, сульфат тривалентного заліза і біхромат калію. Найшвидше окисляє срібло останній реагент в суміші з сірчаною кислотою (у свіжоприготованому розчині зображення на плівці зникає протягом 1 хвилини). Реакція протікає по рівнянню



Срібло з розчину видаляють з допомогою HCl и NaCl. Середня фактична витрата біхромату калію складає 2,15 г на 1 г срібла, що витягується, або 1 кг на 100 кг обробленої плівки. Вартість реактивів, що витрачають на обробку битої плівки біхроматним розчином, нижче, ніж у разі застосування мідного купоросу. Економічність процесу ще зростає при використанні відпрацьованих біхроматних розчинів з фотоавтоматів. Для обробки плівки застосовується біхроматний розчин, що підкисляється азотною кислотою, який узято з лишком проти стехіометричної кількості; промивку плівки ведуть розчином азотної кислоти при рН=1,2...1,3. Ці умови забезпечують отримання добре розчинного азотнокислого срібла і перешкоджають виділенню нерозчинного хромату срібла. Срібло з розчину осаджують у вигляді хлориду насиченим розчином куховарської солі.

При всіх описаних способах обробка плівки проводиться при кімнатній температурі, що виключає необхідність підведення в промислових умовах пари і електроенергії та додаткової вентиляції

виробничого приміщення. Крім того, робота з гарячими розчинами обмежує вибір пластичних матеріалів для виготовлення робочих ємкостей. У гарячих розчинах можливий повний змив емульсійного шару, при якому окислення срібла втрачає сенс.

Контрольні питання до глави 14

1. Класифікація відходів ДМ?
2. Ресурси сировини ВДМ?
3. Випробування сировини ВДМ?
4. Технологія переробки відходів золота і срібла?
5. Особливості електронного лому і його переробки?
6. Обладнання для дроблення і сепарації?
7. Способи переробки електронного лому?
8. Способи витягування срібла з фотовідходів?

15 ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ ПРИ РОБОТІ З РТУТТЮ І ЦІАНІДАМИ

Всім, хто працює на золотовитягувальних підприємствах необхідно пам'ятати, що ртуть і ціаніди є сильними отруйливими речовинами, і щоб уникнути нещасних випадків робота з ними повинна проводитися з дотриманням певних правил техніки безпеки. В цілях попередження нещасних випадків до роботи з ртуттю і ціанідами розчинами можуть бути допущені тільки особи, ознайомлені з правилами обслуговування даної ділянки роботи. На кожному заводі або фабриці повинні бути розроблені докладні правила безпечних методів роботи і інструкції по роботі з ртуттю і ціанідами, із змістом яких повинні бути ознайомлені робочі і весь керівний і обслуговуючий персонал. Всі правила і інструкції повинно бути висішено на робочих місцях.

15.1 Отруєння ртуттю

Причини отруєння. При систематичному контакті тих, хто працює з ртуттю, можливе проникнення її в організм через шкіру. Вдихання пари ртуті, попадання в організм солей ртуті також викликає отруєння. Симптоми отруєння. Тупий головний біль, посилена слинотеча, запалення і розпухання ясен і виразки на них. При гострому отруєнні - слабкість, запаморочення, розлад серцевої діяльності, тремтіння пальців, слиновиділення, хворобливість в яснах. При хронічному отруєнні випадають зуби.

Засоби допомоги. Свіже повітря, гарячі ванни, полоскання рота таніном. При отруєнні солями ртуті - промивання шлунку і вживання молока. Лікування слід проводити обов'язково під спостереженням лікаря.

15.2 Основні запобіжні засоби при роботі з ртуттю

1. По санітарних нормах гранично допустима концентрація пари ртуті в повітрі виробничих приміщень не повинна перевищувати $0,01 \text{ мг/м}^3$.

2. Всю роботу з ртуттю і амальгамою слід проводити в гумових рукавичках або рукавицях.

3. Зберігати запаси ртуті в робочих приміщеннях забороняється. Приміщення або склад, де зберігається ртуть, повинні мати гладкий без якихось тріщин під, яких рекомендується покривати лінолеумом з метою повного збору ртуті у разі її протокі. Пролита ртуть повинна бути негайно зібрана за допомогою груші або щіток. Збирати ртуть руками забороняється. Видача ртуті на фабрику допускається в кількості не більш добової її витрати. Розфасовку ртуті на місці її споживання слід проводити у витяжних шафах.

4. Відпарювання ртуті з амальгами необхідно проводити тільки в спеціальних печах реторт так, щоб пари ртуті не проникали в робочі приміщення.

5. Реторти для відпарювання ртуті повинні бути забезпечені кришками, що герметично закриваються. Щоб уникнути отруєння при прориві ртутної пари над кришками реторт необхідно встановлювати витяжні ковпаки. Забороняється розвантаження не повністю відпареної амальгами, а також її вивантаження в сильно нагрітому стані (вище 300 °C).

6. Відпарочні приміщення повинні мати хорошу вентиляцію із швидкістю відсмоктування в повітропроводах не менше 12...14 м/с і з обміном повітря 25...30 м³ на годину (на одну людину). Безпосереднє сполучення відпарочних приміщень з житловими або господарськими приміщеннями не допускається. У відпарочних приміщеннях повинні бути влаштовані умивальники з таким розрахунком, щоб кожен робочий міг вільно користуватися ними під час роботи. Перед виходом з фабрики обов'язково мити руки і обличчя гарячою водою з милом, а також полоскати рота.

7. Приймати їжу ті, що працюють, повинні в особливо відведеному для цього приміщенні.

15.3 Отруєння ціанідами

Причини отруєння. Вдихання пари синильної кислоти HCN. Попадання ціанідів всередину організму при вдиханні запиленого повітря, курінні, під час вживання їжі, пиття води. Попадання ціаніду в кров через порізи і рани. Симптоми отруєння. У легких випадках - роздратування слизистих оболонок очей, глотки і верхніх

дихальних шляхів, слинотеча, головний біль, нудота, блювота, серцебиття, задишка. При важких отруєннях, окрім цього, спостерігається оніміння рота і зіву, помутніння і втрата свідомості, судоми, прискорений пульс, розширення зіниць, блідість особи, поява піни у рота, втрата чутливості і рефлексів, пониження температури тіла, падіння кров'яного тиску, зупинка серця і смерть від паралічу серця.

Перша допомога. Негайний прийом протиотрути і застосування штучного дихання. При ослабленні серцевої діяльності - введення камфори, прийом кофеїну і так далі. При падінні температури тіла - зігрівання хворого ковдрами і гарячим питтям.

Протиотрути. Однією з найбільш поширених протиотрут є суміш закисної солі заліза, розчину лугу, і окислу магнію. Ці речовини сприяють скріпленню ціаніду і синильної кислоти, що утворилася в шлунку (під дією кислого шлункового соку), в стійкі фероціаніди. Тому для надання невідкладної допомоги необхідно негайно дати суміш з 30 мл 23 % розчину FeSO_3 , 30 мл 5 % їдкого калі або натру і 2 г окислу магнію в пороші. Ці реактиви повинні зберігатися в спеціальній шафці разом з металевим кухлем, ложкою, трубою для промивання шлунку, і розширювача рота для підтримки рота відкритим. Тут же повинна знаходитися інструкція по застосуванню протиотрути.

Перша допомога повинна бути надана негайно до приходу лікаря, якого необхідно викликати у всіх випадках отруєння. З інших ліків застосовується також 2 % розчин пероксиду водню для підшкірного уприскування і промивання шлунку.

15.4 Основні запобіжні засоби при роботі з ціанідами

1. За санітарними нормами гранично допустима концентрація синильної кислоти в повітрі робочих приміщень не повинна перевищувати $0,3 \text{ мг/м}^3$.

2. Ціаністі з'єднання повинні зберігатися в особливому, добре вентильованому приміщенні під відповідальністю спеціальної особи. Приміщення для зберігання ціаністичних з'єднань повинне бути ізольоване від приміщення для зберігання інших реагентів і мати водонепроникну крівлю, стіни і підлоги. При несправній вентиляції

робота в приміщенні, де зберігаються ціаніди, категорично забороняється. Прийом, зберігання, видача і облік ціаністих з'єднань повинні проводитися відповідно до вимог санітарного нагляду, які пред'являють до отруйних речовин, що сильно діють. Зберігання ціаністих з'єднань в несправній тарі категорично забороняється.

3. Заводські приміщення, в яких відбувається робота з ціаністими розчинами, необхідно обладнати належною вентиляцією, яка оберігає персонал від шкідливої дії синильної кислоти.

4. Чани і апарати, що містять ціаністі розчини, повинні бути закриті і захищені. На видних місцях чанів повинно бути написано: «Отрута».

5. Приміщення для розчинення ціаніду, а також приміщення для обробки золото-цинкових осадів слід ізолювати від інших приміщень і тримати під замком. Вхід в ці приміщення стороннім особам забороняється, а ті, що працюють, повинні знаходитися обов'язково в протигазах або респіраторах.

6. Чани для розчинення ціаніду і обробки осадів повинні бути закриті знімними ковпаками з вентиляційним трубопроводом та самостійним вентилятором.

7. Приміщення для перемішування і шихтовки ціаністих шламів повинно добре вентилуватися. Робочі, що працюють з шламами, повинні обов'язково користуватися протигазами або респіраторами.

8. Всі роботи з ціаністими розчинами слід проводити в гумових рукавичках.

9. Їда вживається тільки в спеціально встановленому місці після ретельного миття рук з милом. Всі баки з питною водою необхідно забарвлювати в певну фарбу і забезпечувати написом: «Вода для пиття». Баки повинні знаходитися в захищеному від забруднення місці.

Контрольні питання до глави 15

1. Причини і симптоми отруєння ртуттю, засоби допомоги?
2. Причини і симптоми отруєння ціанідами, засоби допомоги?
3. Запобіжні засоби при роботі зі ртуттю?
4. Запобіжні засоби при роботі з ціанідами?

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Андронов В.П. Плавно-литейное производство драгоценных металлов и сплавов, М.: Металлургия, -1974 - 320 с.
2. Звягинцев О.Е. Аффинаж золота, серебра и металлов платиновой группы. М.: Металлургия, -1945 - 242 с. с ил.
3. Савицкий Е.М., Поляков В.П., Тылкина М.А. Сплавы палладия. М.: «Наука», 1967. 212 с. с ил.
4. Bureau P., Strauss S.D.- «Mining Annual Rev.», 1971, p. 19-23.
5. Колобов Г.А., Бредихин В.Н., Маняк Н.А., Шевелев А.И. Металлургия цветных металлов. ДонНТУ- Д.: «Кальмиус», - 2007. - 462 с.
6. Котляр Ю.А., Меретков М.А. Металлургия благородных металлов.- М.: АСМИ. - 2002- 466 с.
7. Котляр Ю.А., Меретков М.А., Стрижко Л.С. Металлургия благородных металлов. - М.: МИСиС. -2005. Кн. 1. - 431 с., Кн. 2. - 391 с.
8. Бочаров В.А., Игнатьев В.А., Технология обогащения золотосодержащего сырья. М.: Руды и металлы, -2003. - 407 с.
9. Стрижко Л.С. Металлургия золота и серебра – М.: МИСиС - 2001. - 336 с.
10. Ивановский М.Д. Обогащение руд и песков благородных металлов. - М.: Наука.- 1971.-197 с.
11. Лодейщиков В.В. Извлечение золота из упорных руд и концентратов. - М.: Недра.- 1968.- 204 с.
12. Масленицкий И.Н., Чугаев Л.В., Борбат В.Ф., и др. Металлургия благородных металлов.– М.: Металлургия.- 1987. - 432 с.
13. ДСТУ 2250-93 Лом и отходы драгоценных металлов и сплавов. Термины и определения.
14. ДСТУ 2964-94 Общие технические условия. Лом и отходы драгоценных металлов и сплавов.
15. Стрижко Л.С. Металлургия золота и серебра – М.: МИСиС, -2001.-336 с.
16. Малышев В.М., Румянцев Д.В. Золото. - М.: Металлургия. -1979. -288 с.
17. Малышев В.М., Румянцев Д.В. Серебро. -М.: Металлургия. -1987. -320 с.
18. Благородные металлы. Справочник. Под ред. Савицкого Е.М. - М.: Металлургия. - 1984. - 592 с.
19. Смирнов В.А., Бредихин В.Н., Шевелев А.И. Обогащение руд и отходов цветных металлов, ДонНТУ-Донецк: «Кальмиус», -2008, - 500 с.
20. Колобов Г.А., Бредихин В.Н., Маняк Н. А., Шевелев А.И., Металлургия цветных металлов, ДонНТУ-Донецк.: «Кальмиус», - 2007.- 462 с.
21. Ивановский М.Д. Обогащение руд и песков благородных металлов. – М.: Наука. - 1971. - 185 с.
22. Лодейщиков В.В. Извлечение золота из упорных руд и концентратов. – М.: Недра. – 1968. – 204 с.
23. Лодейщиков В.В. Гидрометаллургия золота. - М.: Наука.–1980. –194 с.
24. Кармазин В.И. Современные методы магнитного обогащения руд чёрных металлов. –М.; Госгортехиздат, -1962, 659 с.
25. Білецький В.С., Смірнов В.О. Переробка і якість корисних копалин. – Донецьк: Східний видавничий дім, -2005.- 324 с.
26. Білецький В.С., Смірнов В.О. Технологія збагачення корисних копалин. Навч. посібник для ВНЗ. – Донецьк: Східний видавничий дім, -2003.- 272 с.

27. Barry A. Wills. Mineral processing technology. В/Н, Oxford, 2001.
28. Бедрань Н.Г., Скоробогатова Л.М. Переработка и качество полезных ископаемых: Учеб. для вузов. - М.: Недра, -1986.- 272 с.
29. Гірничий енциклопедичний словник. - Донецьк: Східний видавничий дім, 2001. – Т. 2.– 632 с.
30. Серго Е.Е. Дробление, измельчение и грохочение полезных ископаемых: Учеб. для вузов. - М.: Недра, -1985.- 285 с.
31. Бедрань Н.Г. Машины для обогащения полезных ископаемых: Учеб. пособие для вузов. - Киев – Донецк: Вища школа, Головне вид., -1980.- 416 с.
32. Троицкий В.В. Промывка и обесшламливание полезных ископаемых. - М.: Недра, 1988.- 280 с.
33. Шохин В.Н., Лопатин А.Г. Гравитационные методы обогащения: Учеб. для вузов. - М.: Недра, -1980.- 400 с.
34. Справочник по обогащению руд. Подготовительные процессы./ Т. 1. Гл. ред. О.С. Богданов. - М.: Недра, -1982.- 366 с.
35. Разумов К.А., Перов В.В. Проектирование обогатительных фабрик: Учеб. для вузов. - 4-е изд., перераб. и доп. - М.: Недра, -1982.- 518 с.
36. Смірнов В.О., Білецький В.С. Проектування збагачувальних фабрик. – Донецьк: Східний видавничий дім, -2002.- 296 с.
37. Андреев С.Е., Перов В.А., Зверевич В.В. Дробление, измельчение и грохочение полезных ископаемых. 3-е изд. перераб. и доп. – Недра, -1980.-415 с.
38. Гірничий енциклопедичний словник. - Донецьк: Східний видавничий дім, - 2001. – Т1.- 514 с.
39. Смирнов В.А., Бредихин В.Н., Маняк Н.А., Шевелев А.И. Обогащение руд и отходов цветных металлов.- ДонНТУ, -Донецк: Изд. дом «Кальмиус», -2008. - 500 с.
40. Шохин В.Н., Лопатин А.Г. Гравитационные методы обогащения: учеб. для ВУЗов. - М.: Недра, -1980.- 400 с.
41. Пилов П.И. Гравитационная сепарация полезных ископаемых: учеб. пособие. – Днепропетровск: Національний гірничий університет. – 2003. – -123 с.
42. Бедрань Н.Г., Скоробогатова Л.М. Переработка и качество полезных ископаемых: учеб. для ВУЗов. - М.: Недра, -1986.- 272 с.
43. Білецький В.С., Смірнов В.О. Технологія збагачення корисних копалин.- Донецьк: Східний видавничий дім, -2005.-324 с.
44. Справочник по обогащению руд. Т2. Основные процессы, под ред. О.С. Богданова. М., Недра, -1983, -381 с.
45. Білецький В.С., Смірнов В.О. Переробка і якість корисних копалин. – Донецьк: Східний видавничий дім, -2005.- 324 с.
46. Гірничий енциклопедичний словник. - Донецьк: Східний видавничий дім, - 2002. – Т. 2.– 632 с.
47. Смірнов В.О., Білецький В.С. Гравітаційні процеси збагачення. – Донецьк: Східний видавничий дім, -2005. –300 с.
48. Бедрань Н.Г. Машины для обогащения полезных ископаемых: учеб. пособие для ВУЗов. - Киев–Донецк: Вища школа, Головне вид-во, -1980.- 416 с.
49. Бедрань Н.Г., Скоробогатова Л.М. Переработка и качество полезных ископаемых: учеб. для ВУЗов. – М.: Недра, -1986.- 272 с.
50. Справочник по обогащению руд. Т2. Основные процессы./ Гл. ред. О.С. Богданов. - М.: Недра, -1983.- 381 с.

51. Польшкин С.И., Адамов Э.В. Обогащение руд цветных металлов: учеб. для ВУЗов. – М.: Недра, -1983.- 400 с.
52. Справочник по обогащению руд. Т3. Специальные и вспомогательные процессы, испытания обогатимости, контроль и автоматика./ Гл. ред. О.С. Богданов. - М.: Недра, -1983.- 376 с.
53. Руденко К.Г., Шемаханов М.М. Обезвоживание и пылеулавливание. Учеб. для ВУЗов. - М.: Недра, -1981.- 350 с.
54. Чуянов Г.Г. Обезвоживание, пылеулавливание и охрана окружающей среды: учеб. для ВУЗов. - М.: Недра, -1987.- 260 с.
55. Малышев В.М., Румянцев Д.В. – Золото. М.: Metallurgy. -1979. -288 с.
56. Благородные металлы. Справочник. Под. Ред. Е.М. Савицкого. - М.: Metallurgy. -1984. - 592 с.
57. Плаксин И.Н. Metallurgy благородных металлов. - М.: ГосНТИ литературы по черной и цветной металлургии. – 1943. – 410 с.
58. Плаксин И.Н. Гидрометаллургия. Изб. труды.–М.: Наука.–1972.–278 с.
59. Колобов Г.А., Бредихин В.Н., Маняк Н.А., Шевелев А.И. Metallurgy цветных металлов. ДонНТУ Донецк, изд. дом «Кальмиус», -2007 - 462 с.
60. Романтеев Ю.П. Metallurgy благородных металлов - М.: МИСиС, -2007.-259 с.
61. Гудима Н.В., Штейн Я.П. Краткий справочник по металлургии цветных металлов. - М.: Metallurgy. -1975 - 234 с.
62. Смирнов В.И., Тихонов А.И. Обжиг медных руд и концентратов - М.: Metallurgy. -1966. - 255 с.
63. Митрофанов С.И., Новик Р.Б., Курочкина А.В. и др. Комбинированные методы переработки окисленных и смешанных руд. М.: Недра. -1970. - 286 с.
64. Ванюков А.В., Уткин Н.И. Комплексная переработка медного и никелевого сырья. Челябинск. Metallurgy, -1984. - 432 с.
65. Вольдман Г.М., Зеликман А.Н. Теория гидрометаллургических процессов. – М.: Metallurgy, -1993. - 432 с.
66. Набойченко С.С., Юнь А.А. Расчеты гидрометаллургических процессов. – М.: Metallurgy, -1995. - 428 с.
67. Меретуков М.А., Орлов А.М. Metallurgy цветных металлов. Зарубежный опыт - М.: Metallurgy, -1990. - 416 с.
68. Плаксин И.Н. Взаимодействие сплавов и самородного золота с ртутью и цианистыми растворами. - М.: -1937. - 214 с.
69. Худяков И.Ф., Тихонов А.И., Деев В.И., Набойченко С.С. Metallurgy меди, никеля и кобальта. - М.: Metallurgy, -1977. - 356 с.
70. Мейерович А.С., Меретуков М.А. Извлечение благородных металлов и очистка сточных вод и гальванических производств за рубежом – М.: ЦНИИЦМЭИИ, - 1989. вып. 1. - 66 с.
71. Филимонова Л.А., Зеленова В.И. Методы обезвреживания стоков и водооборот при переработке золотосодержащих руд. - М.: ЦНИИЦМЭИИ, -1979. - 38 с.
72. Меретуков М.А. Metallurgy благородных металлов. Зарубежный опыт. – М.: Машиностроение, -1991. - 289 с.
73. Плаксин И.Н. Metallurgy благородных металлов –М.: Metallurgizdat, - 1958.- 366 с.
74. Ролстен Ф. Иодитные металлы и иодиды металлов. Пер. с англ. –М.: Metallurgy, - 1968. – 375 с.

75. Ксензенко В.И., Стасиневич Д.С. Химия и технология брома, иода и их соединений. – М.: Химия, -1979. -304 с.
76. Борбат В.Ф. Металлургия платиновых металлов. - М.: -Металлургия, - 1977.- 258 с.
77. Чекушин В.С., Борбат В.Ф. Сероорганические растворители в металлургии благородных металлов.- М.: ЦНИИЭИЦМ, -1981.-44 с.
78. Орлов А.М., Шориков Ю.С., Синицын Н.М. Экстракция иридия из сульфатных растворов. -М.: Цветметинформация, -1975.- 76 с.
79. Масленицкий И.Н., Чугаев Л.В. Металлургия благородных металлов. – М.: Металлургия, 1972. – 368 с.
80. Мейрович А.С., Меретуков М.А., Породнов В.П. Перспективные способы извлечения благородных металлов из растворов. –М.: Гиналмаззолото. -1992. -58 с.
81. Зеленов В.Н. Методика исследования золото- и серебросодержащих руд - М.: Недра, -1989. -302 с.
82. Меретуков М.А., Орлов А.М. Металлургия благородных металлов. Зарубежный опыт - М.: Металлургия, -1990, -426 с.
83. Mechanical and Electrical Properties of Alsimag Ceramics, Chart No. 531. American Lava Corporation, Chattanooga, Tennessee.
84. The Metal Beryllium, Edited, D.W. White and J.E. Burke, American Society for Metals, Cleveland, Ohio (1955), Cermets and Ceramics-Refractory Compounds and Cermets, of Beryllium (W.W. Beaver).
85. Brown A.R. G. Royal Aircraft Establishment «Silicon Carbide-A Review», Technical Note No: Met. Phys. 325, AD-249685 (August 1960).
86. Edwards R.R. University of California, «Studies of Materials at High Temperature», U.S., Atomic Energy Commission, AECD-3394 (March 12, 1952).
87. Форбман С.А., Колобнев И.Ф. Индукционные печи. М.: Металлургия, -1958. - 704 с.
88. Мерфи А. Дж. Плавка и литье цветных металлов и сплавов. Пер. с англ. М.: Металлургиздат, -1959. -646 с.
89. Кузнецов Г.А. Плавка и литье сплавов. Свердловск-М.: Металлуриздат, -1952. - 279 с.
90. Ньютон Дж. Введение в металлургию. Пер. с англ. М.: Металлуриздат, -1943. - 456 с.
91. Андронов П.М. Плавно-литейное производство драгоценных металлов и сплавов. М., Металлургия, -1974. -320 с.
92. Огнеупоры для космоса. Справочник. Перев. с англ. М.: Металлургия.-1967. - 260 с..
93. Андронов В.П., Головин В.А. Производство полуфабрикатов из драгоценных металлов и сплавов. М., Металлургия, -1965. - 404 с.
94. Некрасов Б.В. Курс общей химии. М.: Госхимиздат, -1954. - 971 с.
95. Горшков И.Е. Литье слитков цветных металлов и сплавов. М.: Металлургиздат, -1962. -416 с.
96. Благородные металлы и их применение. Науч. Тр. ИФМ УНЦ АН СССР. Свердловск: Кн. изд-во. вып. 28. -1971. -360 с.
97. Андронов В.П. Плавно-литейное производство драгоценных металлов и сплавов. М.: Металлургия, -1974. -320 с.

98. Кушнерова Е.Ю., Горбатенко В.П., Беленький А.В., Бредихин В.Н. Процессы структурообразования в непрерывнолитых заготовках серебряных сплавов. Металлургические процессы и оборудование, ДонНТУ, №4(14) 2008, с. 40-43.
99. В.Н. Бредихин, Е.Ю. Кушнерова, В.Ю. Кушнеров «К вопросу теплопередачи в кристаллизаторе при непрерывном литье». Металл и литье Украины. №1, 2006 г.
100. Бредихин В.Н., Кожанов В.А., Кушнерова Е.Ю., Кушнеров В.Ю. Влияние технологических параметров УГНЛ на качество заготовки. «Прогрессивные технологии и системы машиностроения». Международный сборник научных трудов. Выпуск 33. Донецк, 2007 г., 36 с.
101. Горбатенко В.П., Кушнерова Е.Ю., Беленький А.В., Карпачев В.М., Присяжная Л.Е. Влияние технологических параметров производства на качественные характеристики слитка при непрерывном литье серебра. Сб. трудов XIV Международной научно-технической конференции «Машиностроение и техносфера XXI века», - 2007г. Севастополь, 195 с..
102. Кушнерова К.Ю., Горбатенко В.П., Беленький О.В., Бредихин В.М. Дослідження процесів структуроутворення в сплавах системи Ag – Cu – Zn. Сб. трудов XV Международной научно-технической конференции «Машиностроение и техносфера XXI века», Т1, 2008 г. Севастополь, -199 с.
103. Кушнерова Е.Ю., Кожанов В.А., Бредихин В.Н. Процесс формирования заготовки в закрытом кристаллизаторе. Міжнародний збірник наукових праць, ДонНТУ, Вип. 36, Донецк – 2008,- 82 с.
104. Savitsii E.M., Polyakova V.P., Gorina N.B. -Plat. Met. Rev., -1979, v. 23. №2, p. 57-61.
105. Андронов В.П., Головин В.П. Производство полуфабрикатов из драгоценных металлов и сплавов. М.: Металлургия, -1965. - 404 с.
106. Справочник по сварке, пайке, склейке и резке металлов и пластмасс: Пер. с нем. Под ред. Ноймана А., Рихтера Е. М.: Металлургия, -1980. - 462 с.
107. Постникова-Лосева М.М., Платонова Н.Г., Ульянова Б.Л. Золотое и серебряное дело XV÷XX в. – М.: Наука. 1983. – 368 с.
108. Назимок М.М., Шликов О.К., Артюх Т.М. Пробірний контроль. Експертна оцінка ювелірних виробів з дорогоцінних металів. – К.: Воля, 2009. – 248 с.
109. ГОСТ 19738-74. Припои серебряные. Марки
110. ГОСТ 28058-89. Золото в слитках. Технические условия.
111. ГОСТ 6835-2002. Золото и сплавы на его основе. Марки.
112. ГОСТ 30649-99. Сплавы на основе благородных металлов ювелирные. Марки.
113. ГОСТ 28595-90. Серебро в слитках. Технические условия.
114. Мастеров В.А., Саксонов Ю.В. Серебро, сплавы и биметаллы на его основе. Справочник. – М.: Металлургия, - 1979. – 296 с.
115. ГОСТ 6836-2002. Серебро и сплавы на его основе. Марки.
116. ГОСТ 12341-81. Платина в слитках. Технические условия
117. ГОСТ 13498-79. Платина и платиновые сплавы. Марки.
118. ГОСТ 13099-67. Иридий. Марки.
119. ГОСТ 12340-81. Палладий в слитках. Технические условия.
120. ГОСТ 13462-79. Палладий и палладиевые сплавы. Марки
121. ГОСТ 13098-67. Родий. Марки.
122. ДСТУ 2250-93 Лом и отходы драгоценных металлов и сплавов. Термины и определения.

123. ГОСТ1639-91 (ДСТУ3211-93) Лом и отходы драгоценных металлов. Общие технические условия.
124. Колобов Г.А., Бредихин В.Н., Чернобаев В.М. Сбор и обработка вторичного сырья цветных металлов. Учебник для ВУЗов./ - М.: Металлургия, 1993.- 228 с.
125. Переработка вторичного сырья, содержащего драгоценные металлы. Вып. 1. науч. редактор Ю.А. Карпов,-М.: Гиналмаззолото, 1996.-215 с.
126. Самсонов А.И., Козловский К.П., Шуляк Т.И., Пластовец А.В. Исследование и оценка содержания драгоценных металлов в электронном ломе на первых стадиях шихтоподготовки. Металлургическая и горнорудная промышленность. №1, 2005г., -с. 73-76.
127. Самсонов А.И., Бредихин В.Н., Козловский К.П., Пластовец А.В., Шуляк Т.И. Исследование работы концентрационного стола СКО-0,5Л для обогащения продуктов дробления лома РЭА. Збірник наукових праць. Запоріжжя: ЗДІА, 2005. – Вип.12.
128. Чернюк О.В., Шуляк Т.И., Козловский К.П., Пластовец А.В. Исследование содержания драгоценных металлов в ломе РЭА списанной военной техники. Металлургические процессы и оборудование, №4, 2008 г., - С. 62.
129. Смирнов В.А., Бредихин В.Н., Маняк Н.А., Шевелев А.И. Обогащение руд и отходов цветных металлов.- ДонНТУ, -Донецк: Изд. дом «Кальмиус», -2008,- 500 с.
130. Вайберг Л.А., Зарогатский Л.П. Туркин В.Я. Вибрационные дробилки// ВСЕ-ГЕО, С/Питербург, 2004 -306 с.
131. Кармазин В.И., Кармазин В.В. Магнитные методы обогащения.- М.: Недра, - 1984. - 416 с.
132. Кравченко Н.Д. Комплексная переработка отходов медных сплавов. – М.: Цветметинформация, -1979.-30 с.
133. Кравченко Н.Д., Губаревич В.П., Магнитные и электромагнитные аппараты для сепарации отходов цветных металлов. -М.: Цветметинформация, -1983.-48 с.
134. А.с.1370863, МКИ В 03 С 1/24. Способ электродинамической сепарации лома вторичных цветных металлов // А.И. Шевелев, В.Н. Бредихин, О.М. Черепнин и В.А. Булкин (СССР).-№3994608/22-03. Заявлено 17.12.85. Без публ.-2с.
135. А.с.1370863, МКИ В 03 С 1/24. Способ электродинамической сепарации лома вторичных цветных металлов // А.И. Шевелев, В.Н. Бредихин, О.М. Черепнин и В.А. Булкин (СССР).-№3994608/22-03. Заявлено 17.12.85. Без публ.-2с.
136. А.с.1704861, МКИ В 07 С 5/34. Устройство для сепарации кусковых материалов / Л.П. Старчик, А.И. Шевелев, А.Е. Маслов, В.Н. Бредихин и С.В. Руденко (СССР).-№4798720/12. Заявлено 05.03.90. Опубл. 15.01.92. Бюл.№2.-4с.
137. Губаревич В. Н. Разделение материалов в магнитных жидкостях . –М.: Надра. 1987.-87 с.
138. Тимонин А. С. Инженерно-экологический справочник. Т. 1. - Калуга: Изд. Н. Бочкаревой, 2003. - 917 с.
139. Чуянов Г.Г. Обезвоживание, пылеулавливание и охрана окружающей среды. – М.: Недра, 1987. -260 с.