

Под ред. Л.В. Чугаева

Металлургия благородных металлов

**Издание 2-е, исправленное и
дополненное**

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 66.0
ББК 35
П44

П44 **Под ред. Л.В. Чугаева**
Металлургия благородных металлов: Издание 2-е, исправленное и дополненное / Под ред. Л.В. Чугаева – М.: Книга по Требованию, 2012. – 432 с.

ISBN 978-5-458-28175-1

Для инженерно-технических и научных работников заводов и научно-исследовательских институтов, преподавателей ВУЗов, аспирантов и студентов старших курсов.

ISBN 978-5-458-28175-1

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2012

© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2012

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первозданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.

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

ПРЕДИСЛОВИЕ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Глава I

ГЛАВНЕЙШИЕ ИСТОРИЧЕСКИЕ ЭТАПЫ РАЗВИТИЯ МЕТАЛЛУРГИИ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА

§ 1. Общая характеристика металлов и их физические свойства

Золото и серебро — металлы соответственно желтого и белого цвета. Они имеют гранецентрированную кубическую решетку, отличаются исключительной ковкостью и тягучестью. Так, прокаткой золотой пластинки можно получить фольгу толщиной 0,0001 мм. Такое тонкопрокатанное золото просвечивает и в проходящем свете кажется зеленым. Из золота и серебра

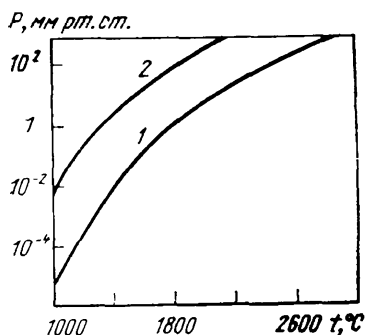


Рис. 1. Давление паров золота (1) и серебра (2)

можно вытянуть проволоку диаметром в 0,001 мм. Тепло- и электропроводность обоих металлов весьма высоки: серебро в этом отношении превосходит все другие металлы, золото уступает лишь меди и серебру. Близость размеров кристаллических решеток обоих металлов позволяет получать их сплавы в виде непрерывного ряда твердых растворов. Давление P паров золота значительно ниже, чем серебра (рис. 1). Летучесть серебра

при высоких температурах довольно существенна и выше в окислительной атмосфере, чем в восстановительной.

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

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

Т а б л и ц а 1. Важнейшие физические свойства золота и серебра

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

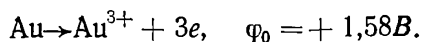
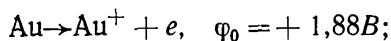
Отличительной особенностью этих элементов является склонность к комплексообразованию и легкость восстановления большинства их соединений до металлов.

§ 2. Химические свойства золота

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

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

Электродный потенциал золота в водных растворах весьма высок:



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

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

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

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

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

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

Соединения золота (I)

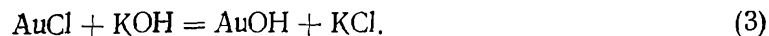
Оксид золота (I) — порошок серо-фиолетового цвета, при температуре выше 200°C разлагающийся на элементы:



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



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



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

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