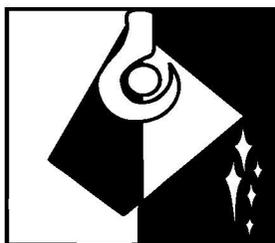


№ 383

МИСиС

Ю.П. Романтеев



Металлургия благородных металлов

Москва, 2007

79

+1
+3

Au

196,9665
-32 -18 -1

47

+1

Ag

107,868
-18 -18 -1

78

+2
+4

Pt

195,09
-32 -16 -2

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

№ 383

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ИНСТИТУТ СТАЛИ и СПЛАВОВ**
Технологический университет



Кафедра металлургии цветных и благородных металлов

Ю.П. Романтеев

Металлургия благородных металлов

Учебное пособие

Допущено учебно-методическим объединением
по образованию в области металлургии в качестве учебного
пособия для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по специальности
Металлургия цветных металлов

Москва Издательство «УЧЕБА» 2007

УДК 669.21/.23
Р69

Рецензент
канд. техн. наук, доц. *Л.М. Леонова*

Романтеев Ю.П.

Р69 **Металлургия благородных металлов: Учеб. пособие. – М.: МИСиС, 2007. – 259 с.**

В учебном пособии изложены теоретические основы металлургических процессов производства благородных металлов, описаны современные способы переработки сырья благородных металлов и промежуточных продуктов, технологические схемы и аппаратное оформление основных переделов, освещена практика ведения металлургических операций, рассмотрены вопросы комплексного использования полиметаллического сырья на металлургических предприятиях.

Соответствует государственному образовательному стандарту дисциплины «Металлургия благородных металлов».

Предназначено для студентов четвертого и пятого курсов, обучающихся по специальности 150102 «Металлургия цветных, редких и благородных металлов», и инженеров-металлургов, но может быть использовано студентами других факультетов.

© Московский государственный институт
стали и сплавов (технологический
университет) (МИСиС), 2007

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Общие сведения о свойствах, применении и производстве благородных металлов | 6 |
| 2. Сырье и минералы золота, серебра и платиновых металлов | 11 |
| 3. Принципы извлечения благородных металлов из рудного сырья | 15 |
| 4. Основные виды процессов и операций в металлургии благородных металлов | 17 |
| 5. Технологии переработки руд благородных металлов | 20 |
| 6. Гравитационные методы извлечения золота из руд | 23 |
| 6.1. Извлечение золота (платины) в отсадочных машинах | 24 |
| 6.2. Извлечение золота на концентрационных столах | 26 |
| 6.3. Извлечение золота на шлюзах | 29 |
| 6.4. Извлечение золота в гидравлических ловушках | 32 |
| 6.5. Извлечение золота в барабанных концентраторах | 34 |
| 6.6. Извлечение золота в короткокonusных гидроциклонах | 35 |
| 6.7. Дrajный метод извлечения золота из россыпных месторождений | 37 |
| 6.8. Заключение по гравитационному обогащению золотосодержащих руд | 40 |
| 7. Амальгамация золотых руд и концентратов | 41 |
| 7.1. Смачивание золота ртутью | 41 |
| 7.2. Диффузия ртути в золото | 43 |
| 7.3. Способы амальгамации | 45 |
| 7.3.1. Внутренняя амальгамация | 45 |
| 7.3.2. Внешняя амальгамация | 48 |
| 7.4. Обработка амальгамы | 50 |
| 7.5. Заключение по амальгамации золотосодержащих руд и концентратов | 52 |
| 8. Выщелачивание (цианирование) золотосодержащих руд и концентратов | 54 |
| 8.1. Взаимодействие реагентов с минералами золота и серебра | 56 |
| 8.1.1. Растворение самородных металлов | 56 |
| 8.1.2. Растворение минералов, представленных окисленной формой металлов | 62 |
| 8.1.3. Растворение минералов сложной структуры | 63 |
| 8.2. Кинетика выщелачивания благородных металлов из руд и концентратов | 63 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 8.3. Потери цианида и щелочи при выщелачивании золотосодержащего сырья | 66 |
| 8.3.1. Механические причины потерь цианида..... | 66 |
| 8.3.2. Химические причины потерь цианида | 66 |
| 8.4. Процессы выщелачивания золотосодержащих руд цианированием в промышленных условиях | 81 |
| 8.4.1. Перколяционное выщелачивание золота | 82 |
| 8.4.2. Агитационное выщелачивание благородных металлов..... | 90 |
| 8.5. Обезвоживание и промывка в гидрометаллургических процессах..... | 101 |
| 8.5.1. Отделение растворов от хвостов декантацией..... | 101 |
| 8.5.2. Отделение растворов от хвостов фильтрацией..... | 105 |
| 8.6. Осаждение благородных металлов из цианистых растворов | 112 |
| 8.6.1. Осаждение благородных металлов методом цементации | 113 |
| 8.6.2. Сорбционно-адсорбционное выделение благородных металлов | 124 |
| 8.7. Переработка цианистых осадков..... | 146 |
| 8.8. Регенерация цианистых растворов | 152 |
| 9. Аффинаж благородных металлов..... | 154 |
| 9.1. Приемная плавка..... | 154 |
| 9.2. Хлорный процесс..... | 155 |
| 9.3. Электролитическое рафинирование | 158 |
| 9.3.1. Электролитическое рафинирование серебра | 158 |
| 9.3.2. Электролитическое рафинирование золота | 167 |
| 9.3.3. Кислотные методы аффинажа | 176 |
| 10. Переработка упорных и забалансовых руд..... | 178 |
| 10.1. Кондиционирование упорных руд и концентратов перед цианированием..... | 180 |
| 10.1.1. Окислительный обжиг сульфидных мышьяковистых руд и концентратов..... | 180 |
| 10.1.2. Совместная плавка золотосодержащего сырья с медными и свинцовыми концентратами | 191 |
| 10.1.3. Окислительно-хлорирующий обжиг золотосодержащих сульфидных концентратов | 192 |
| 10.1.4. Хлоридовозгонка | 193 |
| 10.1.5. Автоклавное выщелачивание сульфидных золотосодержащих концентратов | 194 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 10.1.6. Бактериальное выщелачивание сульфидных золотосодержащих концентратов | 197 |
| 10.2. Кучное выщелачивание..... | 198 |
| 10.2.1. Кучное выщелачивание золотосодержащих руд | 199 |
| 10.2.2. Минеральное сырье для кучного выщелачивания золота | 200 |
| 10.2.3. Технология кучного выщелачивания..... | 201 |
| 10.2.4. Охрана окружающей среды при кучном выщелачивании золота | 224 |
| 10.2.5. Экономика кучного выщелачивания золота | 226 |
| 10.3. Бесцианидные методы выщелачивания золота и серебра из руд | 226 |
| 10.3.1. Выщелачивание золота в царской водке | 227 |
| 10.3.2. Выщелачивание золота в растворах хлора | 227 |
| 10.3.3. Йодидное выщелачивание | 230 |
| 10.3.4. Бромидное выщелачивание | 231 |
| 10.3.5. Тиокарбамидное (тиомочевинное) выщелачивание..... | 232 |
| 10.3.6. Тиосульфатное и сульфатное выщелачивание | 234 |
| 10.3.7. Выщелачивание в серощелочных растворах | 237 |
| 10.3.8. Выщелачивание в сероорганических растворителях | 239 |
| 10.3.9. Общая оценка гидрометаллургических методов извлечения золота и серебра из руд..... | 240 |
| 11. Обезвреживание цианистых сточных вод и отвалов | 242 |
| 11.1. Методы обработки цианистых стоков золотоизвлекательных фабрик | 244 |
| 11.2. Естественное разложение | 245 |
| 11.3. Хлорирование | 247 |
| 11.4. Окисление пероксидом водорода..... | 249 |
| 11.5. Обработка активными углями | 250 |
| 11.6. Обработка сульфидом железа..... | 250 |
| 11.7. Озонирование | 251 |
| 11.8. Осаждение берлинской лазури | 251 |
| 11.9. Бактериальное окисление | 251 |
| 11.10. Обработка сернистым газом | 252 |
| 11.11. Подкисление..... | 254 |
| 11.12. Электрохимическая обработка..... | 255 |
| 11.13. Ионообменная сорбция | 256 |
| 11.14. Очистка от мышьяка..... | 256 |
| 11.15. Обратное водоснабжение | 257 |
| Библиографический список | 258 |

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О СВОЙСТВАХ, ПРИМЕНЕНИИ И ПРОИЗВОДСТВЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

К благородным металлам относятся золото, серебро, платина и платиноиды – палладий, осмий, иридий, рутений и родий.

Золото (Au) и серебро (Ag) известны и потребляются человеком с глубокой древности – 8–12 тыс. лет до н.э. (каменный век).

Платина (Pt) исследовалась с 1782 г. Металлы платиновой группы – рутений (Ru), осмий (Os), родий (Rh), иридий (Ir), палладий (Pd) – открыты в XVIII–XIX вв.

Благородные металлы по сравнению с другими металлами имеют более высокую химическую устойчивость в различных средах и в первую очередь в отношении образования кислородных соединений.

Несмотря на малое распространение в природе (% масс.: Ag – 10^{-5} , Au – $5 \cdot 10^{-7}$, Pt – $5 \cdot 10^{-8}$, т. е. 0,5 мг/т Pt, 5 мг/т Au и 500 мг/т Ag, Pd – $5 \cdot 10^{-6}$, Ir – 10^{-7} , Rh – 10^{-7} , Os – $5 \cdot 10^{-6}$, Ru – $5 \cdot 10^{-6}$) и сравнительно высокую стоимость, благородные металлы и их сплавы имеют широкое применение в современной технике и в быту. Это связано с разнообразием их физико-химических свойств, а также с некоторыми их особыми свойствами.

Теплопроводность и электропроводность серебра выше всех металлов, за ним следуют медь, золото и др. Платина обладает низкой электропроводностью.

Золото, серебро и платина – высокопластичные и ковкие металлы. Они хорошо прокатываются в тонкие листы, протягиваются в тонкую проволоку и штампуются. Золото и серебро сравнительно легкоплавкие.

Осмий, иридий, рутений, родий, палладий обладают высокой механической прочностью, твердостью (твердость первых трех близка к закаленной стали), высокой температурой плавления (тугоплавкие) и кипения.

Температуры плавления и кипения, а также плотности благородных металлов характеризуются следующими величинами (табл. 1.1):

Таблица 1.1

| Показатель | Os | Ir | Ru | Rh | Pt | Pd | Au | Ag |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|
| $t_{пл}, ^\circ\text{C}$ | 3050 | 2443 | 2310 | 1960 | 1769 | 1552 | 1064,4 | 960,5 |
| $t_{кип}, ^\circ\text{C}$ | 5500 | 5300 | 4900 | 4500 | 4590 | 3980 | 2880 | 2163 |
| Плотность, т/м ³ | 22,61 | 22,65 | 12,45 | 12,41 | 21,45 | 12,02 | 19,32 | 10,49 |

По плотности, атомному числу, атомной массе платиновые металлы являют две триады, которые, в свою очередь, вместе с золотом и серебром образуют две подгруппы благородных металлов:

– тяжелые платиновые металлы (осмий, иридий, платина) совместно с золотом;

– легкие платиновые металлы (рутений, родий, палладий) совместно с серебром.

Для благородных металлов характерна высокая стойкость по отношению к химическим реактивам, которая, однако, проявляется по-разному.

По мере возрастания химической устойчивости благородные металлы могут быть расположены в следующем порядке:

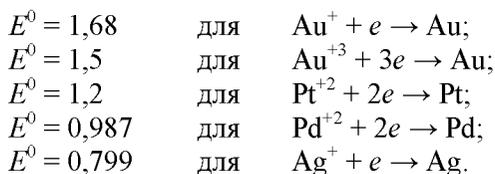
– наименее устойчивые: серебро, палладий, осмий;

– устойчивые: платина, золото;

– весьма устойчивые: рутений, родий;

– наиболее устойчив иридий.

Химическая устойчивость металла определяется его сродством с электроном. Так, электродные потенциалы золота, платины, палладия и серебра в водных растворах составляют, В:



Золото растворяется только в царской водке (смесь азотной и соляной кислот в объемном соотношении 1:3) и в растворах цианидов щелочных металлов.

Серебро легко растворяется в концентрированной азотной и горячей серной кислотах, а также в растворах цианидов щелочных металлов.

По отношению к щелочам золото и серебро устойчивы. Все их химические соединения легко восстанавливаются до металла.

При воздействии кислот на металлы *платиновой группы* при обычных температурах никаких соединений не образуется. При повышенной температуре и в дисперсном состоянии платиновые металлы химически менее устойчивы, причем по отношению к различным реагентам ведут себя неодинаково.

Наиболее устойчивый элемент по отношению к кислороду – платина, по отношению к сере – рутений, по отношению к хлору – ири-

дий, по отношению к фтору – родий. Наиболее легко окисляется кислородом воздуха даже при обычных температурах осмий, образуя летучее соединение OsO_4 .

Характерной особенностью всех благородных металлов при растворении является их склонность к образованию комплексных соединений.

Золото и серебро с кислородом образуют характерный для элементов их группы оксид, соответствующий формуле $R_2\text{O}$.

Соли оксида серебра:

– хлорид серебра нерастворим в воде (этим пользуются при очистке растворов сульфата цинка от хлора);

– легко образуют соединения с аммиаком и растворяются в нем;

– растворяются:

а) в крепкой соляной кислоте;

б) гипосульфите, тиомочевине (ThiO);

в) растворах цианидов щелочных металлов.

Высшие галоидные соединения легко теряют часть галоидной составляющей и переходят в низшую форму:



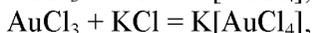
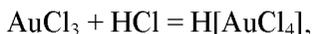
где X – галоид,

причем платина в своих галоидных соединениях отщепляет галоидную составляющую ступенчато:

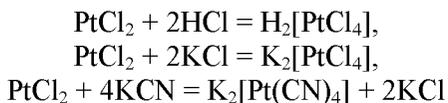


Золото, как и тяжелая триада платиновой группы – осмий Os , иридий Ir , платина Pt , – образует амфотерные оксиды – кислотные основания соответствующих кислот, при взаимодействии которых со щелочью получают соли, например, аураг натрия – $\text{Na}[\text{Au}(\text{OH})_4]$, NaAuO_2 ; осмиат натрия – $\text{Na}_2(\text{OsO}_4)$ и др.

Все благородные металлы по многим свойствам своих соединений весьма сходны между собой. Например, все они образуют комплексные соединения:



(аналогично растворяется в цианидах металлическое серебро).



(металлическая платина в цианидах растворяется с трудом).

Все благородные металлы образуют амальгамы – системы, одним из компонентов которых является ртуть. Условием образования амальгам является свободная от оксидных пленок поверхность металла. Наличие оксидных пленок на поверхности неблагородных металлов объясняет невозможность образования ртутью с ними амальгам.

Особенности образования амальгам благородных металлов:

- ртуть образует в этих металлах твердые растворы, причем граница растворимости в платине выше, чем в золоте, и ниже, чем в серебре;
- растворимость этих металлов в ртути весьма мала, при этом растворимость платины ниже, чем серебра и золота;
- во всех системах компоненты образуют интерметаллические соединения, часть которых образует со своими компонентами фазы;
- во всех указанных системах соединения компонентов разлагаются ниже температуры плавления этих соединений;
- все соединения в этих трех системах (золото-ртуть, серебро-ртуть, платина-ртуть) имеют весьма малый термический эффект.

Таким образом, в указанных системах образуются растворы (твердые и жидкие – жидкая ртуть) и интерметаллические соединения.

Широкое применение в современной технике и в быту благородных металлов и их сплавов связано в первую очередь с химической и коррозионной стойкостью, высокими электропроводностью и теплопроводностью, способностью к катализу, специфическими магнитными свойствами, высокой отражательной способностью, термоэлектрическими свойствами и др.

Из благородных металлов и сплавов изготавливают припои, электроконтакты, термосопротивления, термопары, фильтры для искусственного волокна, постоянные магниты, нагреватели лабораторных печей, химическую посуду, антикоррозионные покрытия на других металлах, медицинский инструмент, катализаторы, зубные протезы, ювелирные, наградные и другие изделия промышленного и бытового назначения.

Золото, сохраняя с давних времен роль денежного эквивалента, в чистом виде применяется в относительно небольших количествах в медицине, для золочения и изготовления разрывных контактов. Ос-

новную часть золота используют в виде сплавов. Наиболее широкое распространение имеют золотые сплавы в ювелирной технике. К ювелирным сплавам золота относятся его сплавы с медью и серебром, а также с добавками платины, палладия, цинка, олова и других металлов. В зубопротезной практике применяют сплавы золота с медью, серебром, платиной, кадмием и цинком.

Состав сплавов золота (серебра, платины) с другими металлами часто характеризуется пробой, которая выражается числом частей благородного металла в 1000 частях (по массе) сплава. Так, для ювелирных золотых сплавов характерны пробы 375 (37,5 %), 500, 585, 750 и 916. В рудах и концентратах концентрация благородных металлов выражается в граммах на тонну сырья.

Золотые сплавы находят применение и в ряде современных областей техники – космической, ядерной, ракетной и реактивной.

Мировое производство в 2001–2002 гг. составляло (без СНГ), т/год: Au – 2530...2570, Ag – 17610...18320, Pt – 154...162, Pd – 174...177.

В СССР золота производилось около 240 т/год, серебра 2500. Россия производит (по состоянию на 2001–2002 гг.), т/год: Au – 150...170 (в том числе вторичного около 20), Ag – 2600 (в том числе вторичного 1300), Pt – 29...30, Pd – 90...94.

2. СЫРЬЕ И МИНЕРАЛЫ ЗОЛОТА, СЕРЕБРА И ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Источниками получения металлического золота являются:

- 1) собственно золотосодержащие руды;
- 2) полиметаллические золотосвинцово-цинковые и платинородно-никелевые сульфидные руды;
- 3) вторичное сырье – промышленный и бытовой золотосодержащий лом и отходы.

Золотосодержащие месторождения разделяются на два вида:

- россыпные, в которых золото присутствует в свободном виде среди обломочных рыхлых отложений (песков);
- коренные, которые содержат золото в свободном или связанном состоянии в твердых кристаллических породах.

В полиметаллических рудах носителями золота служат многие сульфидные минералы, особенно такие, как пирит, халькопирит и галенит.

Золотосодержащие руды – это вкрапленные породы, содержащие вкрапления металлического золота, его селенидов и теллуридов в различных горных породах, чаще всего в кварце или сульфидах.

Золотые руды *коренного* типа залегают в массивах горных пород первичного происхождения преимущественно в виде жил. В результате вторичных геологических превращений (выветривание) рудные массивы превращаются в *россыпи*, в которых золотины в значительной степени отделены от сопутствующих минералов.

Содержание золота в рудах колеблется в широких пределах, оставаясь при этом сравнительно низким. По этой причине содержание благородных металлов в рудах обычно выражают в граммах металла на тонну рудной массы. Современный рентабельный минимум содержания золота в россыпных рудах, разрабатываемых открытым способом, составляет 0,1...0,15 г/т, что связано с простотой и дешевизной разработки россыпей. Для коренных месторождений в зависимости от состава руды и характера ее залегания рентабельный минимум находится в пределах 3...5 г/т. Обычно золотосодержащие руды содержат 5...15 г/т золота, редко в богатых месторождениях его содержание доходит до сотен граммов на тонну.

По содержанию полезных компонентов золотосодержащие руды подразделяются следующим образом:

- золотые;
- золотопиритные;
- золотомышьяковые;
- золотосеребряные;
- золотомедные;
- золотосурьмяные;
- золотоурановые;
- золотополиметаллические, содержащие, кроме золота, еще два и более промышленных компонентов (медь, свинец, цинк, серебро, пирит, барит и др.);
- золотокварцевые, если в руде содержится не менее 60 % кварца и не более 12 % глинозема. В такой руде промышленную ценность представляют оба компонента – золото и кварц – и она может быть использована в качестве флюса на пирометаллургических заводах.

По степени окисления руды бывают:

- первичные (сульфидные), имеющие наибольшее промышленное значение и содержащие до 80–90 % сульфидов металлов;
- окисленные. В них содержатся в основном оксиды железа, а также оксиды других металлов. К ним относятся также шламистые и глинистые руды;
- частично окисленные (смешанные), содержащие наряду с сульфидными окисленные минералы железа и других металлов.

По крупности частиц золото можно разделить на следующие технологические виды:

- а) очень крупное – размер золотин 1...5 мм; золотины крупнее 5 мм называют самородками. Извлекается методами гравитационного обогащения;
- б) крупное – частицы крупнее 0,1 мм (≥ 100 мкм), до 1 мм, сравнительно легко освобождающиеся при измельчении от связи с рудными минералами (свободное золото) и извлекаемые методом гравитационного обогащения;
- в) мелкое – размер вкраплений от 0,1 до 0,001 мм (от 100 до 1 мкм) – при измельчении частично освобождается, частично остается в сростках с минералами; свободное золото хорошо флотируется и быстро растворяется при цианировании, но трудно извлекается гравитационным обогащением; мелкое золото в сростках хорошо извлекается цианированием, а при флотации извлекается вместе с вмещающими минералами;

г) тонкодисперсное – размер частиц меньше 0,001 мм (<1 мкм) – при измельчении вскрывается незначительно. В процессе гравитационного и флотационного обогащения такое золото извлекается вместе с минералом-носителем (вмещающим). Цианированием тонкодисперсное золото извлекается лишь после разложения сульфидов (обжиг, автоклавное окисление). Золото из плотных несulfидных минералов можно извлечь только плавкой. Если тонкодисперсное золото заключено в пористых несulfидных минералах (гидроксида железа, карбонатах), то оно выщелачивается цианированием даже из грубо измельченного материала;

д) субмикроскопическое – размер частиц меньше 0,1 мкм – ведет себя аналогично тонкодисперсному золоту.

Минералы благородных металлов

Основная масса золота в природе находится в виде *самородков* (золотин), различных по размерам, форме и составу. Самый крупный самородок был найден в Чили и имел массу 154 кг. Чаще всего крупность золотин не превышает 100 мкм.

Самородное золото состоит из сплава и соединений его с серебром (10–20 %), медью, железом, теллуrom, селеном, а иногда с висмутом, платиной, иридием и родием. Содержание золота в природных золотилах обычно составляет 750–800 проб.

Форма золотин разнообразна: они могут быть пластинчатыми, округлыми или палочковидными.

Только два вида минералов золота представляют химические соединения – теллуриды и селениды золота. Наиболее распространен *калаверит* $AuTe_2$.

Подобно золоту, серебро встречается в самородном виде (содержит 10–20 % золота) и чаще в виде минералов серебра, представляющих собой химические соединения.

Серебро в основном находится в сернистых соединениях в виде сульфосолей или высокодисперсных включений сернистого серебра в кристаллы свинцового блеска.

В отличие от золота поверхность самородного серебра подвергается довольно значительным видоизменениям. Под влиянием света и окислителей оно нередко покрывается тонкой черной пленкой, состоящей из оксида и гидрата оксида серебра или из дисперсного металлического серебра, образующегося при распаде химических соединений. Эта пленка весьма тонкая и придает серебру желтоватый, золотистый оттенок.

Из числа минералов серебра (известно более 60) – химических соединений – следует отметить следующие:

– *роговое серебро*, или *кераргирит* AgCl – встречается в окисленных рудах и легко поддается извлечению цианированием и амальгамацией;

– *серебряный блеск*, или *аргентит* Ag_2S – встречается в сульфидных рудах и поддается извлечению цианированием при соблюдении специальных условий;

– сульфидные минералы:

а) *стефанит* $5\text{Ag}_2\text{S}\cdot\text{Sb}_2\text{S}_3$;

б) *тираргирит* $3\text{Ag}_2\text{S}\cdot\text{Sb}_2\text{S}_3$;

в) *прустит* $3\text{Ag}_2\text{S}\cdot\text{As}_2\text{S}_3$;

г) *дискразит* Ag_3Sb_2 ,

образующие значительные рудные месторождения, серебро которых с трудом поддается извлечению цианированием;

– *полибазит* $9(\text{Ag}_2, \text{Cu})\text{S}\cdot(\text{Sb,As})_2\text{S}_3$, *тетраэдрит* $3(\text{Cu,Ag})_2\text{S}\cdot\text{Sb}_2\text{S}_3$ – не поддаются непосредственному цианированию (без обжига);

– *аргентоярозит* $\text{AgFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ – встречается в рудах вторичного происхождения (железные шляпы и др.) и поддается извлечению цианированием только после предварительного хлорирующего обжига; при флотации он в значительной части теряется в хвостах;

– теллуриды и селениды серебра (например, Ag_2Te – *гессит*).

К основным минералам платиновой группы относятся:

– купроплатина – 5–13 % Cu, 13–17 % Fe;

– никелистая платина – 3 % Ni, 13,6 % Fe;

– брэггит (Pt, Pd, Ni)S;

– палладистая платина – 7–37 % Pd;

– иридистая платина – 30 % Ir;

– самородный иридий (Урал) – до 20 % Pt;

– самородная платина (частицы от мелкой пыли до 30...50 мм. Масса наиболее крупного самородка, найденного на Урале, составляет 9 кг):

1) маложелезистая – содержание Fe менее 6 %;

2) поликсен – содержание Fe 6–10 %;

3) железистая или ферроплатина – содержание Fe 12–20 %;

– осмистый иридий – невьянский – до 44 % Ir, 20–45 % Os, до 0,5 % Ru, 7–12 % Pt, до 7,7 % Pd;

– иридистый осмий – 65 % Ir, 31 % Os, до 20 % Pt, 13 % Rh, 9 % Ru;

– иридистый осмий (сыссертскит) – 17 % Ir, 68 % Os, 8,9 % Ru, 4,5 % Rh, до 0,2 % Pt.

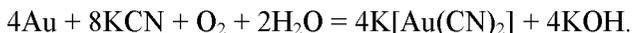
3. ПРИНЦИПЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ РУДНОГО СЫРЬЯ

С давних времен для выделения самородного золота (платины, серебра) применяют методы *гравитационного обогащения*, основанные на значительном различии плотностей природных сплавов золота (около $17\,000\text{ кг/м}^3$) и вмещающей породы ($2\,600\text{...}5\,000\text{ кг/м}^3$). В современной промышленной практике гравитацию используют как способ предварительного обогащения руд.

Другой очень старый способ извлечения самородного золота из руды – *амальгамация* – основан на способности золота (серебра, платины), подобно многим металлам, давать сплавы с ртутью – амальгамы. В результате избирательного растворения и окатывания частиц металла золото извлекается из рудной пульпы. После ряда последовательных операций (промывки амальгамы, отжимки и отгонки ртути) получают черновое (шлиховое) золото, которое переплавляют в слитки, а ртуть регенерируют.

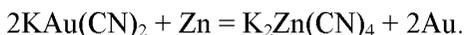
В современной золотоизвлекательной промышленности всего мира основным способом извлечения золота из руд является *цианирование*, которое получило промышленное применение во второй половине XIX в. в результате научных разработок выдающегося русского ученого П. Р. Багратиона.

Сущность способа цианирования заключается в растворении золота (серебра) в растворах цианидов щелочных и щелочно-земельных элементов с образованием комплексных цианидов, например,



Необходимый для реакции кислород поступает из воздуха. Основная масса пустой породы с цианистыми растворами не реагирует и после выщелачивания ее отделяют фильтрованием.

Из раствора золото осаждают цементацией более электроотрицательным металлом, обычно цинком:



В качестве подготовительной операции перед цианированием можно использовать и флотацию. При флотационном обогащении руды в пенный продукт переводят непосредственно золотины и золотосодержащие сульфиды. Это позволяет перевести в концентрат даже очень мелкое золото и серебро.

Анализируя изложенные выше краткие сведения о возможных способах извлечения золота и серебра из руд, можно сделать заключение, что основным способом переработки золотосодержащих руд является цианирование, а вспомогательными – гравитация, амальгамация и флотация, которые фактически являются операциями обогащения.

Комбинирование этих методов с учетом особенностей поступающего в переработку рудного сырья позволяет выбрать наиболее эффективную технологию извлечения золота.

Попутное извлечение золота и других благородных металлов при переработке полиметаллических руд и концентратов тяжелых цветных металлов описано в соответствующей литературе.

Черновое (шлиховое) золото – продукт первичной обработки руд, а также некоторые другие богатые полупродукты (в том числе цементное золото) отправляют на аффинажный передел для разделения благородных металлов и их рафинирования.

4. ОСНОВНЫЕ ВИДЫ ПРОЦЕССОВ И ОПЕРАЦИЙ В МЕТАЛЛУРГИИ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

При гидрометаллургическом извлечении благородных металлов из руды или концентрата применяются различные операции. Согласно порядку обработки руды операции можно разделить на следующие группы.

1. *Подготовительные операции механической обработки руды:* дробление, измельчение, классификация, сгущение. Их задачей является полное или частичное раскрытие зерен минералов, содержащих извлекаемый компонент, для приведения руды в состояние, удобное для выщелачивания.

2. *Гравитационное обогащение или амальгамация* для выделения относительно крупных частиц металла перед выщелачиванием или перед флотацией, если она предшествует выщелачиванию.

3. *Подготовительные операции,* изменяющие химический состав руды перед ее дальнейшим выщелачиванием:

- отмывка растворимых солей;
- окислительный или восстановительный обжиг (в случае окислительного обжига возможны разновидности: сульфатизирующий, ферритизирующий и др.), спекание.

Целью этих операций является разложение химических соединений, трудно поддающихся выщелачиванию, или удаление вредных растворимых примесей.

4. *Основные операции выщелачивания и промывки* обрабатываемой руды или концентрата, дающие возможность перевести в водный раствор и отмыть извлекаемые компоненты руды (растворение минералов при действии на них реагентов). С операциями растворения тесно связаны операции предварительного выделения крупной фракции металла (амальгамация, гравитационные методы обогащения), а также обезвоживание и промывка в сгустителях, на фильтрах и в других аппаратах.

5. *Подготовка растворов к дальнейшему осаждению из них металлов* может состоять из двух операций:

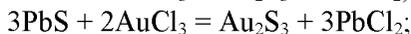
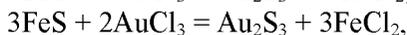
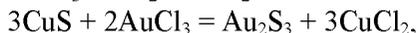
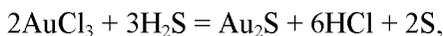
- отделение взвешенных частиц (осветление);
- удаление из раствора примесей, вредных для последующего осаждения благородных металлов, рядом химических операций (очистка растворов от примесей).

6. *Осаждение металлов из растворов.* Эта обширная группа может включать различные виды операций, к которым относятся:

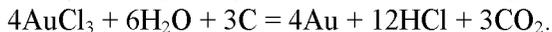
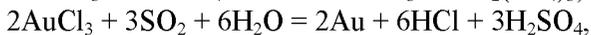
– осаждение более электроположительных металлов вытеснением их более электроотрицательными (восстановление – цементация);

– адсорбция – поглощение вещества из жидкости твердым телом (ионитами, активированным углем);

– осаждение в виде нерастворимого соединения, например сульфида, воздействием на растворы сероводородом или сульфидами металлов:



– восстановление неметаллами, например, сульфатом закисного железа, сернистым газом, древесным углем:



7. *Переработка осадка* от предыдущих операций для получения конечной продукции.

Основным операциям гидрометаллургической обработки сопутствуют вспомогательные (транспортирование, перекачивание и др.). Гидрометаллургические операции часто комбинируются с операциями обогащения (особенно с флотацией).

В промышленных условиях используют *два способа выщелачивания:*

1) совместное перемешивание с раствором измельченной руды всех классов в специальных чанах;

2) отдельную обработку руды различных классов:

– руда более крупных классов, называемая *песками*, в чанах с фильтрующим днищем просачиванием растворов (перколяцией) через песок или измельченную кусковую руду;

– руды более мелких классов, не поддающихся просачиванию (*ил* или *шlamы*), обрабатываются отдельно перемешиванием.

Иногда шlamы смешивают с песком или с дробленой рудой и выщелачивают просачиванием. В этом случае выщелачивание называется прямым (или полным) процессом просачивания через неклассифицированный материал.

В связи с тем, что от свойств шламов (особенно их коллоидной части – *ила*) и песков зависит выбор метода гидрометаллургической обработки, следует дать определение обоим терминам.

Шламы – более мелкая часть измельченной руды – подразделяются на первичные (ил) и вторичные.

Первичные шламы (частицы размером менее 50 мкм) образуются в месторождении и являются начальной составной частью руды. Они – продукты каолинизации полевошпатовых горных пород, поэтому содержат значительное количество каолина $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$ (до 35 %).

Другая составляющая первичного ила – охра $F_2O_3 \cdot nH_2O$, образующаяся в результате процесса окисления сульфидных минералов и других процессов.

Вторичный шлам (ил) представляет собой зернистую часть шламов, образующуюся в результате истирающего действия дробильно-измельчительных машин, и состоит из весьма тонко измельченных частиц руды.

5. ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ РУД БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Основным сырьевым источником *серебра* (как и *платины*) являются руды цветных металлов (медные, медно-никелевые, свинцово-цинковые и др.), в которых серебро (и некоторое количество золота) присутствует в виде примеси и извлекается попутно с цветными металлами. Вопросы извлечения серебра из рудного сырья рассматриваются лишь в той степени, в которой они связаны с переработкой золотых руд, содержащих серебро как примесь.

Технологические схемы переработки *золотых руд* отличаются большим разнообразием. Выбор той или иной схемы зависит от многих факторов, главными из которых являются:

- характер золота в руде, прежде всего его крупность;
- вещественный состав руды;
- характер минералов, с которыми ассоциировано золото (обычно кварц или сульфиды металлов);
- присутствие в руде других ценных компонентов;
- присутствие компонентов, осложняющих технологию обработки.

В технологический процесс извлечения золота из рудного сырья входят операции:

- подготовительные (дробление, измельчение);
- обогатительные (гравитационное обогащение, флотация и т.д.);
- металлургические (амальгамация, цианирование, обжиг, плавка и т.д.).

Выборная технологическая схема должна обеспечить:

- высокое извлечение золота;
- комплексное использование сырья (попутное извлечение из руды других ценных компонентов);
- минимальные удельные затраты материальных, энергетических и трудовых ресурсов;
- минимальное загрязнение окружающей среды отходами производства.

Специфической особенностью золотых руд является крайне низкое содержание в них основного ценного компонента. Степень концентрации золота в процессе обработки руд и получения чистого металла характеризуется величиной порядка $10^5 \dots 10^6$. Поэтому если начальные стадии технологического процесса весьма громоздки и связаны с переработкой больших объемов рудного сырья, то на за-

ключительных операциях имеют дело с несоизмеримо меньшими количествами перерабатываемых материалов.

Из золотосодержащих руд различных типов кварцевые наиболее просты в технологическом отношении. На современных золотоизвлекательных предприятиях, перерабатывающих такие руды, основным процессом извлечения золота является цианирование перемешиванием. Однако в большинстве случаев кварцевые руды, помимо мелкого золота, содержат также значительную, а иногда и преобладающую часть крупного золота, которое медленно растворяется в цианистых растворах, вследствие чего при цианировании количество извлекаемого золота снижается. В этих случаях в технологическую схему включают операцию извлечения крупного золота методами гравитационного обогащения. Хвосты гравитационного обогащения, содержащие мелкое золото, подвергают цианированию. Такая комбинированная схема (рис. 5.1) наиболее универсальна и, как правило, обеспечивает высокое извлечение золота.

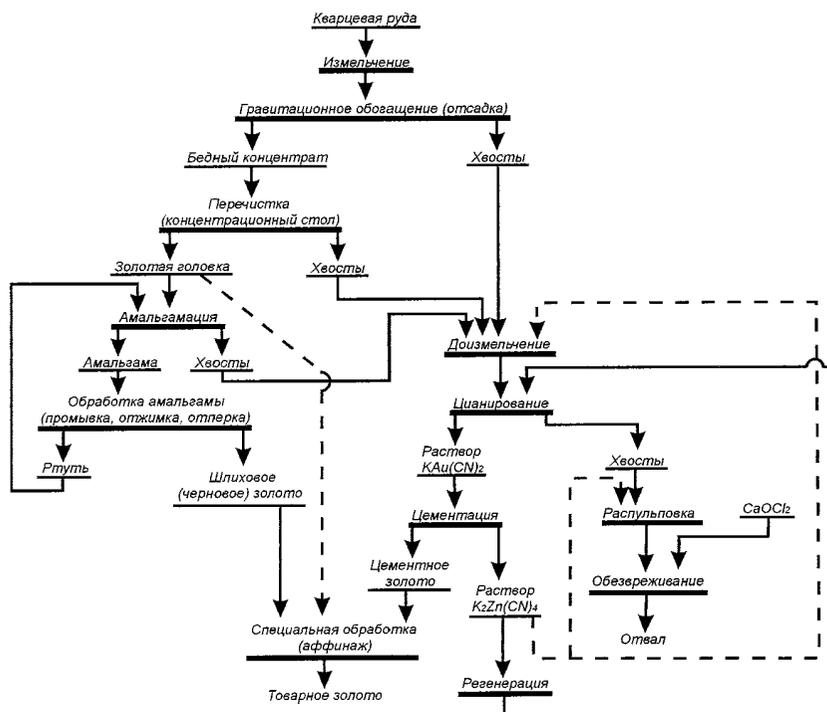


Рис. 5.1. Технологическая схема переработки кварцевых золотосодержащих руд

На многих отечественных и зарубежных фабриках измельчение золотосодержащих кварцевых руд ведут в оборотных цианистых растворах. При работе по этой схеме основное количество обеззолоченного раствора, получаемого в результате осаждения золота цинком, направляют в цикл измельчения и лишь небольшую его часть – на распульковку хвостов цианирования, обезвреживание и в отвал. Сброс части обеззолоченного раствора предотвращает чрезмерное накопление в нем примесей, осложняющих цианирование. Доля сбрасываемого раствора тем больше, чем больше примесей переходит в раствор. Сбрасываемый раствор возмещается чистым, освежая тем самым растворитель для цианирования руды.

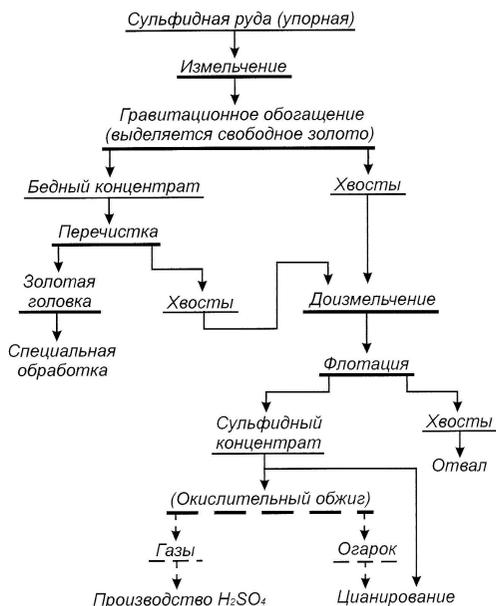


Рис. 5.2. Технологическая схема переработки сульфидных золотосодержащих руд

По такой же схеме можно перерабатывать и сульфидные руды. Однако их чаще предварительно направляют на флотацию для перевода золотосодержащих сульфидов и мелкого свободного золота в самостоятельный продукт. Если в руде есть также крупное свободное золото, его извлекают гравитационными методами. Если в золотой головке будут присутствовать сульфиды, то специальная обработка ее начинается с окислительного обжига. Сульфидный концентрат можно подвергать непосредственной гидрометаллургической переработке или переработке с предварительным окислительным обжигом (рис. 5.2).

6. ГРАВИТАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА ИЗ РУД

Благородные металлы характеризуются высокой плотностью, намного превышающей плотность минералов вмещающей породы. Поэтому для извлечения крупного золота перед флотацией и цианированием в современной практике обработки золотых руд наиболее распространены процессы гравитационного обогащения. Эти процессы широко применяются и для извлечения платины.

Гравитационное обогащение дает хорошие результаты и при извлечении тонкой фракции благородных металлов. Это особенно ценно для извлечения платины из руд, так как она трудно извлекается непосредственным выщелачиванием, а некоторые платиновые минералы трудно флотируются.

Необходимость выделения крупного золота (0,1...0,2 мм и более для руд коренных месторождений; для россыпей принимают, что крупное золото имеет размер более 0,5 мм), которое присутствует практически во всех рудах, определяется следующими причинами:

- время растворения крупных частиц при цианировании чрезмерно велико;
- частицы крупного золота в цикле дробление – измельчение затираются, в них запрессовываются другие минералы; в результате падает их флотационная активность и затрудняется контакт с цианистыми растворами;
- быстрой реализацией значительной части золота (30–60 %) в голове процесса простыми и дешевыми способами.

Гравитационные методы обогащения проводят, как правило, в водной среде. Они основаны на различии скорости движения минеральных частиц различной массы в воде и применимы для обогащения руд, имеющих достаточную разницу в плотности разделяемых минералов и примерно одинаковую крупность частиц измельченной руды.

Разновидностью гравитационного обогащения является обогащение в тяжелых суспензиях, когда разделение минералов проводят в среде большой плотности.

В современной практике извлечения золота и платины из кварцевых руд и руд коренных месторождений применяют следующие основные и вспомогательные аппараты для мокрого гравитационного обогащения:

- отсадочные машины;
- концентрационные столы;
- шлюзы с мягким покрытием (шлюзовые драги);
- гидравлические ловушки;
- барабанные концентраторы;
- короткоконусные гидроциклоны.

6.1. Извлечение золота (платины) в отсадочных машинах

Отсадке подвергаются руды с крупностью частиц от 25 (реже 50) мм до 0,5...0,3 мм. Обогащение отсадкой основано на использовании разницы в скоростях падения минеральных частиц различной массы в восходящем потоке воды. При отсадке руда разделяется на слои минеральных зерен. В верхнем слое концентрируются легкие минералы, в нижнем – тяжелые.

В отсадочных машинах, представляющих собой прямоугольные камеры, измельченная руда помещается на решетке. С помощью поршневого механизма, диафрагмы или возвратно-поступательного движения самого решета (рис. 6.1, 6.2) в слое руды создается пульсирующее движение жидкости. При движении струи вверх слой руды разрыхляется и более тяжелые частицы стремятся спуститься вниз, а более легкие как бы всплывают на поверхность. При последующей нисходящей струе тяжелые зерна дополнительно продвигаются к решету, опережая легкие частицы. При повторении пульсаций воды руда расслаивается – внизу оказываются самые тяжелые зерна, а сверху – наиболее легкие.

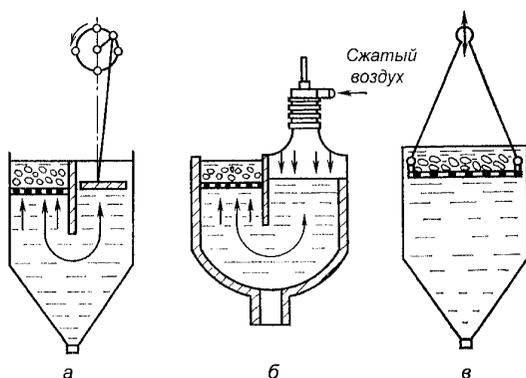


Рис. 6.1. Схема устройства отсадочных машин (в поперечном сечении): а – поршневые; б – диафрагмовые; в – с подвижным решетом