

И. Н. Тлаксин

МЕТАЛЛУРГИЯ
БЛАГОРОДНЫХ
МЕТАЛЛОВ

МЕТАЛЛУРГИЗДАТ-1958

Рецензенты: проф. докт. *И. А. Каковский*;
Иркутский горно-металлургический институт;
кафедра металлургии благородных металлов - -
канд. техн. наук *В. Р. Хохлов* и проф. докт.
И. К. Скобеев;
кафедра обогащения полезных ископаемых ---
проф. докт. техн. наук *С. В. Бессонов*

АННОТАЦИЯ

В книге изложены теоретические основы и практические данные по металлургии и аффинажу благородных металлов, а также гравитационные и флотационные методы извлечения благородных металлов из руд. Описаны аппаратура и оборудование по гравитации, амальгамации, цианированию и аффинажу благородных металлов.

Книга является учебником для горно-металлургических вузов, а также может быть использована в качестве практического руководства для инженерно-технических работников на горных и металлургических предприятиях.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Предисловие	5
Введение	7
§ 1. Исторический очерк развития золотой и платиновой промышленности	7
§ 2. Добыча благородных металлов в капиталистических странах	19
§ 3. Производство благородных металлов в Советском Союзе	21
§ 4. Научно-техническая основа производства благородных металлов	22
Глава I. Свойства золота, серебра и металлов платиновой группы....	25
§ 5. Химические и физические свойства благородных металлов	25
§ 6. Некоторые химические соединения благородных металлов	31
§ 7. Амальгамы	46
Глава II. Руды и минералы золота, серебра и платиновых металлов	51
§ 8. Задачи изучения руд как объектов их обработки	51
§ 9. Состав и структура минералов самородного и теллуристого золота	52
§ 10. Минералы серебра	63
§ 11. Минералы платины и некоторых платиноидов	63
Глава III. Подготовка руд и концентратов к извлечению благородных металлов	69
§ 12. Основные виды гидрометаллургических и подготовительных процессов и операций	69
§ 13. Видоизменения минералов в подготовительных операциях механической обработки	71
Глава IV. Специальные методы гравитационного обогащения	75
§ 14. Извлечение благородных металлов гравитационным обогащением. Применение шлюзов для улавливания золота и платины	75
§ 15. Теория извлечения золота, платины и других тяжелых минералов на поверхности шлюзов	76
§ 16. Элементы конструкции и условия работы шлюзов	81
§ 17. Гидравлические ловушки. Фабрики, применяющие гравитационные методы	93
§ 18. Применение отсадочных машин для извлечения золота и платины	97
§ 19. Машины с повышенной частотой колебаний решета и их применение к обогащению руд благородных металлов	103
Глава V. Методы извлечения благородных металлов, основанные на избирательном прилипании (амальгамация, флотация и др.)	108
§ 20. Общая характеристика методов	108
§ 21. Состояние поверхности благородных металлов и их минералов	108

§ 22. Теория амальгамации	111
§ 23. Амальгамация платины	116
§ 24. Методы амальгамации и аппаратура	119
§ 25. Флотация благородных металлов	141
Глава VI. Цианистый процесс	147
§ 26. Взаимодействие реагентов с минералами золота и серебра	147
§ 27. Кинетика выщелачивания; физические и механические факторы, влияющие на растворение при выщелачивании	154
§ 28. Причины, вызывающие потери цианида и щелочи. Взаимодействие цианида с сопутствующими минералами	171
§ 29. Выщелачивание просачиванием раствора (перколяция)	187
§ 30. Выщелачивание пульпы перемешиванием	207
Глава VII. Обезвоживание и промывка в гидрометаллургических процессах	223
§ 31. Обезвоживание в гидрометаллургических процессах	223
§ 32. Фильтрация в гидрометаллургии благородных металлов	231
Глава VIII. Осаждение золота и серебра из цианистых растворов, регенерация растворов и обработка цианистых осадков	255
§ 33. Осаждение цинком	255
§ 34. Другие методы осаждения из цианистых растворов	270
§ 35. Переработка цианистых осадков (шламов)	277
§ 36. Регенерация цианистых растворов	287
Глава IX. Схемы и специальные способы обработки руд	293
§ 37. Особенности вещественного состава руд и нахождения в них металлов, определяющих выбор метода обработки руды	293
§ 38. Сочетание обогащения с металлургическим извлечением. Стоимость переработки	296
§ 39. Примеры схем цианирования	299
§ 40. Схемы совместного применения флотации, цианирования и других методов переработки руд	303
§ 41. Специальные методы гидрометаллургической обработки золотых и серебряных руд	308
§ 42. Обработка серебряных руд цианированием	320
§ 43. Хлоринация золотых и платиновых руд	323
Глава X. Аффинаж	329
§ 44. Задачи плавки и специальные процессы	329
§ 45. Аффинаж электролизом	334
§ 46. Аффинаж платины и ее спутников	349
Литература	365

ПРЕДИСЛОВИЕ

В книге излагается содержание курса металлургии благородных металлов в объеме, соответствующем учебной программе металлургической специальности вузов и факультетов цветной металлургии.

Книга также может служить пособием для студентов неметаллургических специальностей при прохождении альтернативных или факультативных курсов и при выполнении проектов.

В отличие от предыдущих книг, опубликованных по данной дисциплине, в учебнике более полно изложены физико-химические основы гидрометаллургических процессов, уделено большее внимание новым процессам: ионообменным смолам, автоклавным процессам, проводимым при нагревании и под повышенным давлением кислорода, флотации для переработки руд, а также приведены новые данные по изучению процессов, основанные на исследованиях с использованием радиоактивных изотопов, и по изучению влияния вещественного состава на выбор схем извлечения металлов. Кроме того, по-новому изложен расчет фильтров для промывки на них после выщелачивания¹. Приведены некоторые новые данные по истории металлургии благородных металлов.

Ввиду отсутствия особого курса в учебном плане по гидрометаллургическим процессам и аппаратам в книге излагаются кратко некоторые общие вопросы гидрометаллургии. Также очень кратко сделаны дополнения к общему курсу обогащения полезных ископаемых, изучение которого предшествует изучению курса металлургии благородных металлов. Ознакомившись с разделом аффинажа, изучающий этот курс получит общее представление об электрохимических и химических методах разделения металлов.

¹ Этот параграф написан по просьбе автора в значительной своей части проф. докт. И. К. Скобеевым.

Автор приносит благодарность всем, кто советами, замечаниями и помощью способствовал подготовке этой книги. Особенно следует отметить участие проф. докт. И. А. Каковского (Уральский политехнический институт), коллектива кафедр Иркутского горно-металлургического института в лице проф. докт. С. В. Бессонова, проф. докт. И. К. Скобсева и доц. В. Р. Хохлова, сотрудников кафедры металлургии благородных металлов Московского института цветных металлов и золота: доцентов М. Д. Иванова, А. И. Синельниковой, канд. техн. наук М. А. Кожуховой, С. К. Шабарина и инж. М. С. Гирдасова.

Значительную помощь в работе над книгой оказал редактор издательства канд. техн. наук Е. А. Маренков.

И. ПЛАКСИН

ВВЕДЕНИЕ

§ 1. Исторический очерк развития золотой и платиновой промышленности

Металлургия благородных металлов представляет научную систему знаний о методах извлечения и аффинажа золота, серебра и металлов платиновой группы. Современное состояние знаний в этой области является результатом длительного исторического процесса.

Добыча золота началась еще в конце каменного века. К ней привели поиски и добыча камня, а также связанные с этим горные работы. Форма нахождения золота (самородки, крупные зерна в песках и рудах) способствовала его добыче. Известно, что находимые археологами каменные ножи иногда имеют отделку из золота.

Уже в древние века золото и серебро в большом количестве добывались и обрабатывались многими народами, например: ассирийцами, вавилонянами, египтянами, китайцами, греками, римлянами, скифами, предшественниками славян.

В эпоху древнейших государств Месопотамии (с четвертого тысячелетия до н. э.) начался значительный рост металлургии. Так, при раскопках древнего города Ур найдены предметы, искусно изготовленные из золота, например древнешумерийский золотой шлем.

Известно¹, что на завоеванной Египтом большей части территории Нубии стали добывать золото и другие металлы (XIX в. и ранее до н. э.). Сохранились надписи с описанием экспедиций (начиная с XIX в. до н. э.) для доставки в Египет золота из Нубии. Из истории Древнего Востока известно, что правители Египта принуждали нубийских вождей промывать золото; особенно ценился самородный сплав — «белое золото»², которое египетский царь приказал доставить из Нубии после победы над врагом.

Еще в отдаленные времена народы, жившие на территории Советского Союза, использовали цветные и благородные металлы. Об этом свидетельствуют археологические исследования

¹ В. И. Авдиев. История Древнего Востока, 2-е изд., Госполитиздат, 1953, стр. 220.

² «Белым золотом» в Египте называли самородные сплавы с платиной и серебром, а также и платину.

культуры Триполья (XXX—XX вв. до н. э.) и культуры Урарту (XIII—VIII вв. до н. э.). Одним из старейших районов металлургического производства следует считать Армению и Грузию — прямых продолжателей высокой материальной культуры, созданной еще в Урарту.

Одним из центров металлургического производства являлся Кобанский район (Северо-Осетинская АССР), где найдено много металлических художественных изделий. Большого развития производство золота, серебра, меди и бронзы достигло в Цалкинском районе.

Добыча и обработка золота давно зародились и на Руси. Советскими археологами на территории СССР обнаружены остатки многих древних рудников и устройств для измельчения золотых руд. Рудные районы Урала, Кавказа, Казахстана и Алтая уже в отдаленные исторические времена имели большое значение для добычи золота и серебра. За 1500 лет до н. э. добыча золота была широко развита в Казахстане и в Сибири. На юге нашей страны археологами найдено много высокохудожественных золотых изделий скифского периода. Часть этих изделий являлась продукцией местного производства¹. Сведения о месторождениях золота и меди в Прикаспии и к северу от Черного и Азовского морей, населенных скифами, имеются в сочинениях Геродота (V в. до н. э.) и Страбона (I в. до н. э.).

Добыча и обработка металла у славян издавна находилась на высокой ступени развития, о чем свидетельствуют раскопки русских поселений (VII—VIII вв.). В русских городах того времени работало много ремесленников-металлургов. В конце VII в. «златокузнецы» Приднепровья изготовляли как массовые металлические изделия, так и более роскошные по отделке изделия.

Исследователь ремесла Древней Руси В. А. Рыбаков² указывает, что мастерство древнерусских «кузнецов злату, серебру и меди», широко известное за пределами Киевской Руси и приводившее в восхищение современников художественностью «узорочей», лучше и полнее известно, чем другие отрасли русского городского ремесла.

О добыче золота в отдаленные времена свидетельствуют также так называемые «монгольские сплески» — отвалы более бедной руды в степях Казахстана, которые в наше время служат объектами для вторичной добычи золота, а также следы древних разработок на территории Казахской ССР. Из месторождений, на которых в настоящее время возникли рудники Степняк и Бес-Тюбе, добывали золото еще за 2000 лет до н. э. В Бес-Тюбе под

¹ Труды Государственного Исторического музея, ГИМ, 1941, вып. 13.

² В. А. Рыбаков. Ремесло Древней Руси, вып. АН СССР, 1948.

слоем наносов были найдены сотни каменных ступ для дробления золотой руды.

Добыча золота при рабовладельческом способе производства основывалась исключительно на применении физического труда. В эту эпоху добыча металлов представляла одну из отраслей хозяйства, в которой для выполнения несложных, но трудоемких производственных операций использовалось громадное количество рабочей силы (промывка золотоносных песков, толчение и истирание золотых руд с последующей их промывкой).

Особенное развитие добыча золота и серебра получила у древних греков и римлян. Горные работы того времени велись в большом масштабе, на некоторых рудниках работали десятки тысяч рабов; труд их был крайне тяжел и опасен. На Алтае сохранились остатки такого древнего рудника Казанчункур.

Наличие дешевой, почти даровой рабочей силы не могло побуждать в условиях рабовладельческого хозяйства к сколько-нибудь значительным техническим усовершенствованиям. Известно, что в древности производили примитивное дробление и толчение золотых руд с последующим истиранием их жерновами из твердых горных пород. Руду грубо измельчали в ступах, а затем тонко истирали в ручных мельницах и промывали на шлюзе, сложенном из камня. Контроль измельчения руды и грохочения песков египтяне проводили на ситах. Сохранились высеченные на камне изображения плавки и отливки золота в Древнем Египте.

Из числа технических достижений этого периода, дошедших до нашего времени, можно отметить купелирование свинцового сплава для выделения из него золота и серебра. Тогда же было открыто избирательное всасывание окислов свинца (при окислительной плавке черногого свинца) поверхностью сосуда из костяной золы. Кроме того, в Древнем Египте был известен способ разделения сплавов золота и серебра кислотами.

В Древней Индии за несколько веков до нашей эры добывали золото, серебро и ртуть. Извлечение золота промывкой песков на Памире описано в IX в. географом Хордобеком.

Имеются серьезные основания считать, что амальгамация применялась более 2000 лет назад. Возможно, что сначала ее применяли для приготовления амальгам, а не для извлечения золота из руд.

Следует заметить, что широкая добыча ртути, а следовательно, и ее применение для различных целей велись в Хорезме.

В древности были известны способы извлечения золота, основанные на его избирательном прилипании не только к ртути, но и к жировой поверхности. В V в. до н. э., по свидетельству Геродота, этим пользовались финикияне и греки.

Другими центрами добычи золота в древности, кроме указанных, были Африка (Верхний Египет, Нубия), Испания (римские

рудники), Кавказ (Колхида), территория современной Венгрии и Румынии, Чехии (Богемии), Галицийской Руси. Имеются также сведения о добыче золота в Китае и Америке.

Падение Римской империи способствовало развитию феодальных отношений, что отразилось на состоянии горного дела и металлургии как в Европе, так и в Средней Азии и Закавказье.

В X—XII вв. в результате развития хорезмской культуры, достижения которой распространились на Запад, значительно пополнились химические сведения о золоте. В дальнейшем они были расширены работами алхимиков.

Значительное развитие добычи руд и их обработки было достигнуто на территории современной Чехословакии, Саксонии, Тюрингии, Польши, Тироля, Югославии, Португалии и других стран. Чехия в VI—XIV вв. была центром горнорудной промышленности в западной Европе. Описания горнометаллургической техники начала XVI в. в Чехии, Саксонии, а также и в других странах преимущественно центральной Европы приводятся в книге (1554 г.) Агриколы¹ «*De re Metallica*» («О металлургическом деле»). В этой книге имеется детальное описание ряда процессов извлечения золота. Большим достижением в обработке золотых руд явилось введение в XV—XVI вв. толчей, причем за мокрым дроблением руды в толчее (приводилась в действие водяным колесом) следовали измельчение, промывка и окончательное извлечение золота амальгамацией с последующей отжимкой избытка ртути.

Рис. 1 — иллюстрация из книги Агриколы, где в левом верхнем углу представлена толчая, направо от нее видна мельница для мокрого измельчения руды. Из мельницы руда поступала в три последовательно расположенных чана с механическими мешалками для отмучивания. Собранный тяжелый осадок подвергался амальгамации, а хвосты из чанов направлялись для промывки на шлюз, показанный в левом нижнем углу иллюстрации.

В Чехии (Моравии) при извлечении россыпного золота применялась промывка на шлюзе. В тот же период времени совершенствовалось дробильно-измельчительное оборудование с применением к нему привода от водяного колеса или от конного ворота. В технику обработки руд вводились первые, еще примитивные, ручные отсадочные машины². Следует заметить, что некоторые сведения, описанные в книге Агриколы, еще ранее отмечены в русской ремесленной технике XVI в.: например, отделение серсбра от золота применением «вострой вотки» (азотной кислоты).

¹ Латинизированное имя Георга Бауэра (1494—1555 гг.) — немецкого врача, металлурга и минералога, жившего в Саксонии и Чехии (г. Яхимов).

² И. Н. Плассин. Известия АН СССР, ОТН, 1955, № 12; С. В. Шардин. Георгий Агрикола. Изд. АН СССР, 1955.

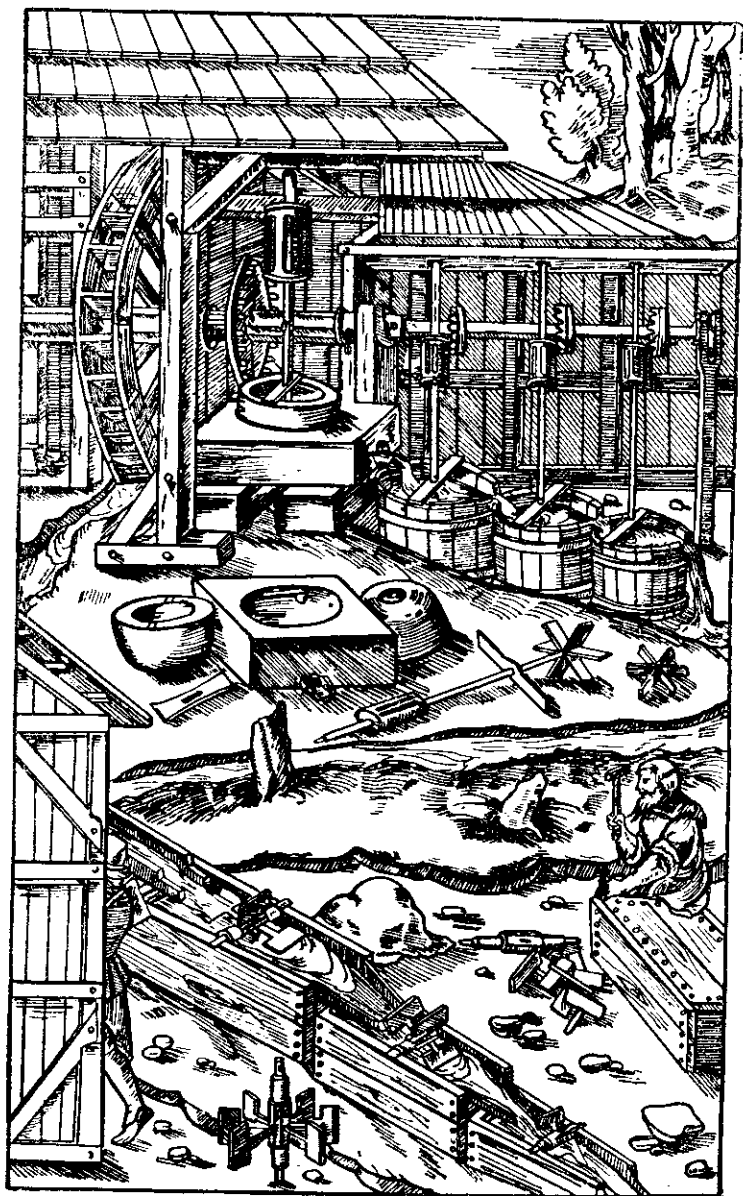


Рис. 1. Обработка золотых руд в XV—XVI вв. (по Агриколе)

В ту же эпоху в России проявился интерес к получению золота¹.

После открытия Америки основная добыча золота и серебра развивается на ее территории.

Еще более значительный рост добычи относится к периоду с 1681 по 1760 г., когда были открыты богатейшие россыпи в Бразилии, истощившиеся за время с 1720 по 1820 г. На рис. 2 изображена кривая мировой добычи золота без России и СССР начиная с конца XV в. и до второй мировой войны. Заметно значительное развитие этой промышленности во второй четверти XIX в. С ростом торгового капитала и началом развития промышленности растет спрос на валютные (драгоценные) металлы: золото, серебро и частично платину.

В середине XVIII в. начинает развиваться добыча золота в России. Еще в 1732 г. в Олонецком крае у деревни Воицы было открыто золото. В 1745 г. жителем деревни Шарташ под Екатеринбургом (ныне Свердловск) Ерофеем Марковым было открыто золото² и этим положено начало разработке богатейшего Березовского месторождения рудного золота, продолжающейся и до настоящего времени.

Открытия золота в России привлекли к себе внимание выдающегося и разностороннего ученого М. В. Ломоносова.

Весьма важна идея Ломоносова классифицировать гидрометаллургические и другие процессы обработки золотых и серебряных руд в зависимости от вещественного состава последних и от расхода реагентов³. Говоря об извлечении золота, Ломоносов ставил задачи изучения структуры руды и связывал с особенностями нахождения золота в руде методы его извлечения. Он указал на возможность извлечения золота гидрометаллургическими методами, а также был поборником прогрессивного начала в области обогащения руд, только зарождавшегося в те времена.

К тому же времени относится опубликование книг Ивана Шлаттера, в которых рассмотрены вопросы металлургии.

Современниками Ломоносова, много внесшими в развитие обработки золотых и серебряных руд, являлись Иван Иванович Ползунов и Козьма Дмитриевич Фролов. Они построили толчей-

¹ О. А. Яковлева. Труды Института истории естествознания АН СССР. т. IV, 1952.

² О добыче золота на Урале до этого времени мало данных, но несомненно, что она ранее также производилась. Упоминание о золотоносности Урала относится к 1669 г. (в записи Лота; Далматовский монастырь на Урале, около Каменска).

³ Эти мысли Ломоносова получили в настоящее время последовательное развитие. Ломоносов применил микроскоп для изучения структуры руд и вида минералов, содержащихся в измельченной руде.

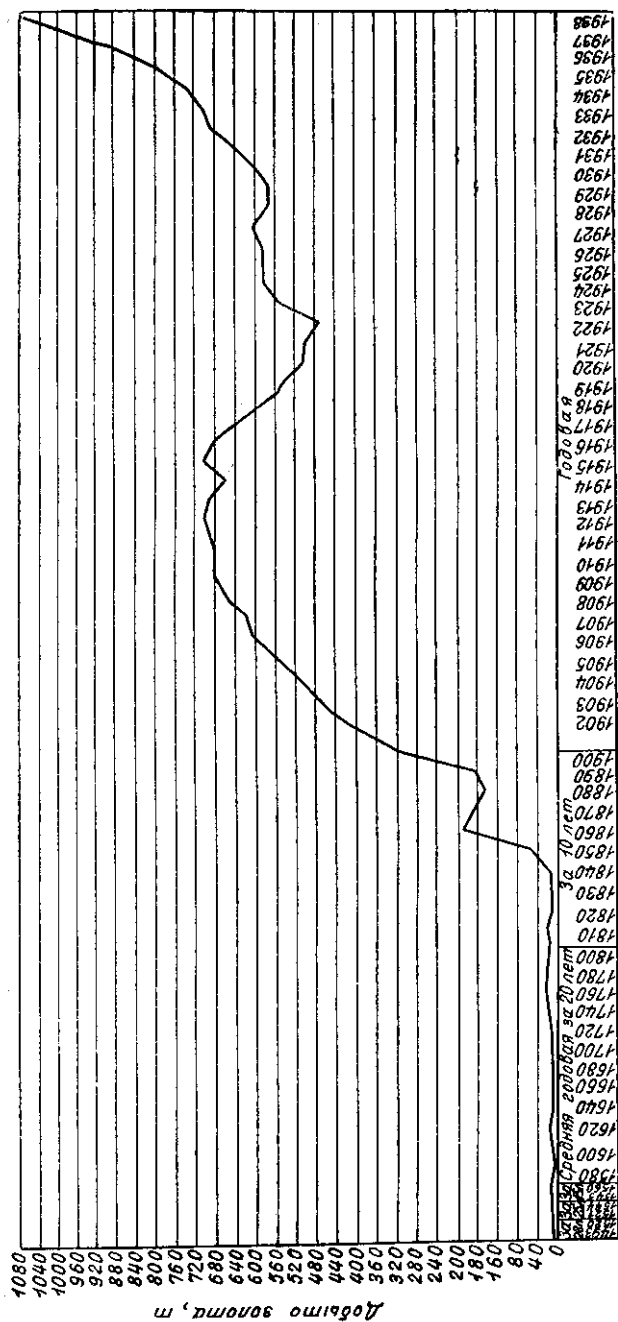


Рис. 2. Мировая добыча золота с конца X в. и до Второй мировой войны (без России и СССР)

ные и промывальные фабрики с аппаратами оригинальной конструкции для обработки золотых руд.

В XVII в. серебряные руды в Забайкалье открыли русские рудознатцы. Изобретатель-металлург Федор Бакунин разработал и внедрил в 1767 г. плавку серебряных руд с применением шлаков в качестве флюсов. При этом он вдвое повысил концентрацию серебра в штейнах, а также использовал тепло отходящих газов для обжига бедных штейнов.

Выдающееся значение имело открытие на Урале в 1814 г. штейгером Л. И. Брусицыным россыпных месторождений золота. Это открытие привело к чрезвычайно большому росту добычи золота в России, тем более, что добыча золота из россыпей в то время обходилась раза в четыре дешевле, чем из коренных месторождений¹. Кроме Урала, золотые россыпи были найдены на Алтае и во многих местах в Сибири, в частности в Енисейской губернии и за Байкалом.

Открытие и разработка россыпных месторождений золота на Урале привели вскоре к открытию россыпей платины (1819 г.) и алмазов (1829 г.).

Техника извлечения металлов и их спутников из россыпей в то время за границей была еще на низком уровне, поэтому в России впервые была проделана большая работа по изобретению и конструированию аппаратуры для промывки песков россыпных месторождений. Русские инженеры в 40-х годах XIX в. обучали золотому делу приезжих инженеров из Египта и в 30—40-х годах выезжали на Балканы и в Египет для оказания технической помощи. Способ амальгамации золота, предложенный И. И. Варвинским в 1836 г. на съезде в Иене, был признан самым совершенным.

Большое внимание технике золотодобычи уделил металлург П. П. Аносов. Он дал глубокий анализ состояния промывки золотосодержащих песков, изобрел новую машину для извлечения золота из песков, установленную на Миасских приисках ранее 1840 г., и предложил новый способ извлечения золота плавкой на золотистый чугун с последующим растворением чугуна в серной кислоте.

Платина, хотя и была известна человеку в глубокой древности, но до второй половины XVIII в. не находила применения. Самородки платины находили вместе с золотом и называли ее «белым золотом» (Египет, Испания, Абиссиния), «лягушачьим золотом» (о. Борнео), «свинцом» (Восточная Сибирь).

¹ По данным горного департамента, до 1813 г. в России было добыто около 20 т золота (в среднем около 320 кг в год). Начиная с 20-х годов XIX в. размеры добычи резко возрастают.

В Колумбии добыча платины началась в 1735 г., но стала развиваться лишь после установления методов ее очистки и обработки. Последняя весьма затруднялась высокой температурой плавления платины ($1773,5^{\circ}$). Предложенный Жанетти и предложенный в 1790 г. А. Л. Лавуазье способ сплавления платины с мышьяком был технически малосовершенен и опасен для здоровья.

Работы, положенные в основу развития методов аффинажа и обработки платиновых металлов, являются итогом исследований, проведенных в конце XVIII в. и в первой половине XIX в. плеядой выдающихся ученых и инженеров: А. А. Мусин-Пушкиным, П. Г. Соболевским, В. В. Любарским и И. И. Варвинским.

Методы аффинажа и обработки платины, предложенные Мусин-Пушкиным, оригинальны и подготовили путь для развития технологии платины, что было особенно необходимо после начала добычи ее в России в 1825 г.

В 1819 г. в Верх-Исетском и Невьянском округах впервые были найдены образцы осмистого иридия. К этому времени мировая годовая добыча платины составляла всего 500 кг.

По течению р. Уралахи, а затем и на р. Ис в Гороблагодатском округе и в Тагильском округе на р. Сухой Висим были открыты платиновые россыпи. В 1834 г. в России уже добывалось 1667 кг платины и по методу П. Г. Соболевского изготавливались платиновые изделия. В 40-х годах прошлого века годовая добыча платины в России составляла уже 3500 кг.

Схема аффинажа платиновых металлов, предложенная и разработанная Соболевским и другими, основывалась на растворении сырой (шлиховой) платины в царской водке и на последовательном осаждении из раствора хлористым аммонием сначала платины, а затем иридия (после упаривания фильтрата и первых промывных вод).

Соболевский и Любарский первые опубликовали новый метод изготовления платиновых изделий, называемый в настоящее время порошковой металлургией (или металлокерамическим). Очищенную губчатую платину набивали в форму и сдавливали прессом. Опрессованный продукт нагревали до белого каления и опять обрабатывали под давлением, получая ковкий металл.

Этот метод тогда представлял решение серьезной проблемы, так как плавить платину научились только после 1860 г., когда французские ученые Сент-Клер-Девиль и Десбре предложили способ плавки платины в известковой печи в кислородно-водородном пламени.

Другим крупным достижением явились работы казанского профессора К. К. Клауса по химии и аффинажу иридия, родия, осмия и рутения. Последний был открыт Клаусом и назван в честь России.

Вслед за расцветом добычи золота в связи с разработкой богатых россыпных месторождений Урала и Сибири в 20—40-х годах XIX в. последовало открытие богатейших россыпей и затем рудных месторождений Калифорнии (1848 г.), Австралии (1851 г.) и Аляски (1890 г.). Это вызвало рост добычи золота. Рост капиталистического хозяйства в первой половине XIX в., развитие путей сообщения, применение паровых двигателей в промышленности и на транспорте вызвали оживление торговых отношений и большой спрос на драгоценные металлы вообще и на золото особенно.

Свойства золота, рассеянность его в природе, значительная трудоемкость добычи, химическая и коррозионная устойчивость, возможность разделения его на любые количества без потери ценности, устойчивость стоимости и другие факторы обусловили превращение золота во всеобщую меру стоимости, особенно в сфере международного обращения. Вследствие развития обмена золото и серебро выделялись из остальных товаров и сделались всеобщим эквивалентом для выражения стоимости других товаров. При товарном производстве в условиях капитализма золото представляет деньги, т. е. всеобщий эквивалент.

Кроме золота, валютным металлом являлось серебро¹. В прежнее время серебро широко применялось не только для производства предметов домашнего обихода и украшений, но и в денежном обращении. До золота оно выполняло функцию мировых денег. (Еще в XVI в. серебро играло главную роль в денежном обращении.) В эпоху господства системы двух металлов (би-металлизма) оно применялось в качестве второго монетного металла. К началу XX в. потребление серебра в качестве валютного металла сильно сократилось вследствие перехода большинства стран на золотую валюту.

Отношение стоимостей серебра и золота отражает состояние техники их производства. В древности крупные самородки золота получали легче, чем серебро, поэтому в древней Аравии золото стоило даже дешевле серебра. В странах Азии в древности соотношение стоимостей серебра и золота составляло 1 : 6; в середине XIX в. оно достигло 1 : 15.

Вытеснение серебра золотом из денежного обращения произошло в период капитализма (в XVIII в. — в Англии; в 70-х годах XIX в. — в Германии и в Скандинавских странах; в конце XIX в. — в России, США и Японии).

Победа золота над серебром в этой области произошла в значительной степени в результате чрезвычайного развития денежного обращения. Большую роль в снижении цены серебра сыграл

¹ Одно время (30—40-е годы XIX в.) в России изготавливались монеты также из платины.

также и рост его добычи, особенно при попутной выплавке со свинцом.

После быстрого подъема золотой промышленности в середине XIX в. после 1860 г. наступает временная депрессия вследствие выработки богатых россыпей. В этот период начинают широко вводиться многие технические усовершенствования. Механизация добычи и промывки россыпного золота позволила включить в эксплуатацию бедные россыпи, считавшиеся ранее непромышленными. Строятся механизированные толчейные (амальгамационные) фабрики для обработки золотых руд. Сульфидные руды и концентраты, не поддающиеся амальгамации, подвергаются обжигу, а затем золото из них извлекается хлоринацией. К некоторым сульфидным рудам применяется плавка на бедный штейн с последующим извлечением из него золота.

Открытие, опубликованное в 1843 г. П. Р. Багратионом в «Бюллетене С.-Петербургской Академии Наук», разъяснило условия растворения золота и серебра в цианистом растворе, что представляет основу современной гидрометаллургии золота.

Багратион первый достаточно ясно показал¹, что металлическое золото и серебро хорошо растворяются в водных растворах щелочных цианидов и особенно в слое раствора, соприкасающемся с воздухом. Он также отметил ускоряющее действие повышения температуры раствора и указал на способы осаждения золота из раствора вытеснением другими металлами.

Одновременно с работой Багратиона в том же томе «Бюллетеня Академии Наук» опубликована работа преподавателя химии Петербургского Горного института П. Евреинова о золотосинеродистой соли калия и о синеродистом золоте. В этой работе Евреинов правильно определил состав этой соли. В дальнейшем изучением растворения золота при действии цианистой соли занимались многие ученые, среди них Д. Эльснер (1846), М. Фарадей (1856), Г. Вюрц, Г. Бодлендер (1896) и металлурги-практики.

Однако они не изменили основных положений, установленных еще Багратионом.

Практическая реализация цианистого процесса произошла почти на полвека позднее работы Багратиона. После первого применения в промышленности этот процесс сразу получил большое значение для дальнейшего развития гидрометаллургии золота и серебра. Большая часть золота за последние 50 лет добыта предприятиями, применяющими этот процесс. Кроме того, современное состояние гидрометаллургии в значительной степени определяется принципами и аппаратурой, выработанными в результате развития методов цианирования. Это оказало заметное

¹ Указание на переход золота в раствор при действии цианистых соединений имеется в работах Шееле (1772 г.) и К. Г. Хагена (1805 г.).

влияние и на смежные области технологии (на обогащение полезных ископаемых и химическую промышленность).

В 1887—1888 гг. в Англии Мак-Артуром и братьями Форрест были взяты патенты на извлечение золота из руд обработкой последних разбавленными щелочными цианистыми растворами и на осаждение золота из этих растворов металлическим цинком.

Установленные на опытном заводе показатели нового процесса были весьма благоприятны, и в конце 1890 г. был построен первый цианистый завод.

В России цианистый процесс впервые был введен в 1897—1898 гг. на Березовском и Кочкарском предприятиях (Урал), затем его стали применять на сибирских золотых промыслах. В начале XX в. в Америке работали большие предприятия, основанные на цианировании. Вскоре цианистый процесс применили и к извлечению серебра из руд.

Быстрое развитие золотой промышленности и цианистого процесса наступило после открытия весьма мощных по своим запасам, но не богатых по содержанию золотоносных конгломератов Южной Африки (Трансвааль), которые начали давать более 50% мировой добычи золота. Одновременно с этим были открыты хотя и меньшие по запасам, но все же значительные месторождения золота в Индии (1888 г.), на Аляске (1890 г.) и почти одновременно с последними — в Клондайке.

Открытие грандиозных запасов рудного золота в результате упорных разведок, вызванных спросом на этот металл, потребовало разработки новых, более совершенных методов извлечения золота из руд. Для характеристики быстрого развития цианистого процесса можно указать, что в 1889 г. было произведено не более 50 т цианида, а в 1905 г. производство цианида достигло 10 тыс. т в год. Из этого количества на один Трансвааль приходилось не менее третьей части.

С этого времени металлургия золота начала неуклонно развиваться, так как получила достаточно постоянные и значительные по запасам сырьевые ресурсы в виде коренных месторождений и усовершенствованные способы извлечения. С 1836 по 1896 г. мировое производство золота удвоилось; такое же удвоение добычи произошло с 1896 по 1906 г.

Несмотря на то, что по своим запасам золота Россия занимала первое место в мире, добыча его в 1913 г. составляла только 10% от мировой, и Россия занимала четвертое место среди других стран. Добыча золота в России носила кустарный, нередко хищнический характер; золото добывалось преимущественно из россыпей, освоение которых проще, чем рудных месторождений. Для добычи россыпного золота применяли главным образом ручной способ. Методы обработки золотых руд были крайне несо-

вершенными; крупных фабрик и заводов с законченным циклом обработки руд насчитывались единицы (так, например, в Кочкаре и на Центральном руднике Мариинской тайги).

После полной ликвидации платиновой промышленности правительством Николая I подъем ее последовал на Урале только в 80-х годах XIX в. В 1901 г. в Исовском округе на Урале появились две первые драги, работавшие последовательно: одна — на вскрыше, другая — на добыче и промывке. Несмотря на то, что до 1915 г. 90% мировой добычи платины приходилось на долю России¹, вся продукция шлихового металла для аффинажа вывозилась за границу и поступала в руки иностранных компаний, производивших аффинаж и изготовление продукции. Только в 1916—1917 гг. под руководством Н. Н. Барабошкина в Екатеринбургe был построен платиновый аффинажный завод, на котором стали производить аффинаж платиновых металлов по методу Клауса — Барабошкина.

Научные школы акад. Н. С. Курнакова и проф. Л. А. Чугаева во многом способствовали развитию техники аффинажа платины и познанию свойств благородных металлов и их сплавов. Работы отдельных ученых России в области металлургии благородных металлов не могли быть в достаточной степени использованы вследствие экономической отсталости страны.

§ 2. Добыча благородных металлов в капиталистических странах

В условиях капитализма золото в основном используется как валютный металл; только около 20% добываемого золота используется для промышленных целей. Промышленное значение золота весьма невелико. В сплаве с платиной оно употребляется для изготовления химической посуды, отчасти применяется в медицине в качестве химических препаратов и главным образом — для изготовления ювелирных изделий.

Золото стало выполнять функцию денег вследствие своей особой потребительной стоимости. В результате этого в капиталистических странах увеличивается запас золотых монет, циркулирующих в обращении, и золотых слитков, составляющих золотой запас. Следовательно, не природные свойства золота, а общественные отношения сделали его деньгами.

«Золото и серебро не суть по природе своей деньги, но деньги по своей природе суть золото и серебро»².

¹ Из числа остальных 10% в Колумбии добывалось 6—7% и в остальных странах 3—4% от мировой добычи платиновых металлов.

² К. Маркс. К критике политической экономии. Госполитиздат, 1949, стр. 155.

Неуклонное развитие добычи золота вплоть до первой мировой войны все же не могло удовлетворить капиталистическое хозяйство.

Особого развития золотая промышленность капиталистических стран достигает в годы экономических кризисов, когда она, как и военная, не испытывает ударов кризиса, а наоборот, развивается вследствие притока капиталов из других отраслей. В результате этого в 1932 г. мировая годовая добыча золота (без СССР) составила 680 т; после 1932 г. она неуклонно увеличивалась и в 1941 г. достигла 1101 т.

Общий кризис капитализма, обострение его противоречий приводят к краху золотого стандарта: Золото уходит из обращения в сокровище, так как оно остается деньгами. За обладание золотом возникает ожесточенная борьба¹.

В настоящее время во всех капиталистических странах добывается в год около 1000 т золота.

Первое место занимает Южная Африка, где в год добывается около 400 т в основном районе золотодобычи — Трансваале и более 80 т — в других.

Второе место занимают США, где добывается в год около 175 т.

Третье место занимает Канада, добывающая около 160 т золота в год. Добыча золота в Канаде за последние десятилетия значительно выросла, а в предвоенные и военные годы даже превзошла добычу в США.

Основную часть золота в США и в Канаде получают из золотых руд, однако добыча россыпного золота продолжает играть некоторую роль. Из других американских стран следует упомянуть Мексику, где золото добывают в основном из золото-серебряных и свинцово-цинковых руд. Из стран Южной Америки наибольшей добычей золота отличается Колумбия.

В Азии передовой страной по добыче золота является Корея; его также добывают в Японии (остров Кюсю).

Во всех перечисленных странах золото добывается большей частью из коренных месторождений.

Серебро добывают преимущественно в США и Мексике, главным образом в качестве побочного продукта при рафинировании свинца и меди: на долю извлечения цианированием и флотацией из чисто серебряных руд падает около 25% всей добычи. Значительное количество серебра добывают также в Канаде, Перу, Австралии и Испании.

До 1915 г. 95% платины добывали из песков россыпных месторождений, остальное количество получали при электролитическом рафинировании меди и золота.

¹ Поэтому мнение, что золото перестало быть денежным металлом, лишь маскирует эту борьбу.

Из россыпных месторождений платиновых металлов (кроме СССР) следует отметить месторождения Колумбии, Абиссинии и Аляски.

С 1932 г. весьма значительное количество платиновых металлов получают попутно с никелем и медью из руд канадского месторождения в Седбери, где платина и палладий содержатся приблизительно в равном количестве. Платиновые шламы из Канады и концентраты из Южной Африки поступают на центральный аффинажный завод в Актоне (предместье Лондона), годовая производительность которого свыше 10 т чистых платиновых металлов. Годовая добыча платины в капиталистических странах в 1955 г. достигла 18,195 т.

В Трансваале из коренных месторождений добывают платину со спутниками и осмистый иридий. Последний извлекают на золотоизвлекающих фабриках при обработке золотых руд.

§ 3. Производство благородных металлов в Советском Союзе

В СССР отношение к золоту принципиально иное, чем в капиталистических странах. Лучше всего оно охарактеризовано В. И. Лениным¹.

Развитие золотой и платиновой промышленности в советский период ярко проявились в том, что полукустарный, частично хищнический промысел до революции превратился в промышленность с механизированными предприятиями с широко применяемой химизацией процессов.

Во время империалистической, а затем гражданской войны и интервенции добыча золота и платины резко упала. С 1921 г. начинается подъем всего народного хозяйства, а также золотой промышленности. Особенно большие успехи в развитии золотой и платиновой промышленности были достигнуты в годы первых пятилеток развития народного хозяйства.

К 1934 г. продукция золотопромышленности СССР уже вдвое превысила продукцию, полученную в 1913 г., и давала более 100 млн. руб. в год². Для того чтобы в короткое время удвоить добычу золота, необходимо было построить драги и машины для фабрик.

Весьма большое значение для золотой промышленности имело преодоление ее вековой отсталости и раздробленности на мелкие предприятия. Особенно много для укрупнения предприятий сделано после 1939 г. В последние десятилетия укрупнено и централизовано аффинажное производство и переработка шламов.

За годы двух первых пятилеток развития народного хозяйства разведаны и сданы в эксплуатацию крупнейшие месторожде-

¹ В. И. Ленин, т. 33, 1955, стр. 85.

² «Правда», 1934, № 4 (5890).

ния (Балей, Алдан, Аллах Юнь, Майкаин, Дарасун и ряд других); многие предприятия радикально реконструированы и расширены (Минуса, Коммунар, Березовск, Джетыгара и др.).

Построено много цианистых заводов с законченным циклом обработки, флотационных и амальгамационно-концентрационных фабрик, песковых и иловых цианистых заводов, электрических и паровых драг, оснащенных современным обогащательным оборудованием.

Диаграмма, приведенная на рис. 3, ярко характеризует темпы относительного роста добычи золота в СССР по сравнению с основными золотодобывающими странами капиталистического мира.

В социалистическом хозяйстве золото требуется для внешних финансовых, экономических сношений с другими странами и способствует укреплению советской валюты. Советская валюта в основном обеспечивается товарами, находящимися в руках государства и выпускаемыми в товарооборот по устойчивым ценам. Правительство СССР приняло постановление «О переводе курса рубля на золотую базу и о повышении курса рубля в отношении иностранных валют»; с 1 марта 1950 г. установленное золотое содержание рубля в 0,222168 г чистого золота.

Этому соответствует покупная цена 1 г чистого золота (4 р. 45 к.). Благодаря этому советская валюта является весьма устойчивой.

§ 4. Научно-техническая основа производства благородных металлов

Наиболее полное использование всех полезных компонентов руд является важной задачей развития сырьевой базы промышленности. С каждой новой пятилеткой оно все больше и больше претворяется в жизнь, что возможно лишь при социалистической кооперации предприятий и при широком применении новейших достижений науки и техники.

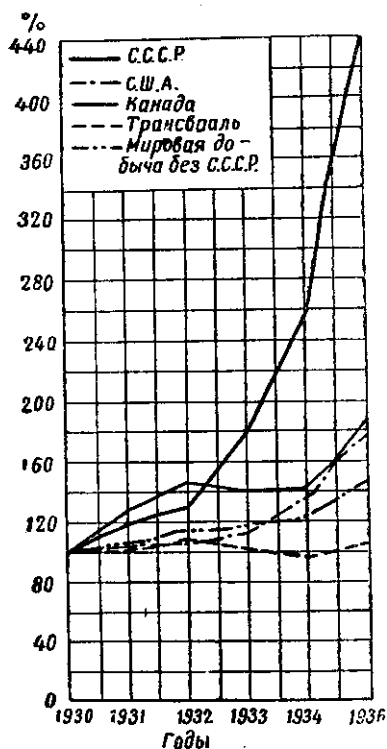


Рис. 3. Темпы роста золотодобычи в СССР по отношению к уровню 1930 г.

Золотые и платиновые руды и россыпи — комплексный источник разнообразных компонентов: редких и цветных металлов, селена, мышьяка, теллура, серы, алмазов и других ценных ископаемых. Наряду с этим полиметаллические и медные руды содержат много золота, в некоторых из них оно стоит дороже, чем основные компоненты. Медно-никелевые руды — носители еще больших запасов платиновых металлов.

Советские ученые много сделали для разработки теории процессов извлечения и аффинажа благородных металлов.

Весьма ценными являются исследования проф. В. Я. Мостовича, его сотрудников и учеников по изучению золотых руд советских месторождений с целью применения к ним процесса цианирования. Ими детально разработана методика технологических испытаний золотых руд¹. Изучение формы нахождения золота и платины в рудах и технологический анализ их разработаны рядом советских ученых². Изучение влияния вещественного состава руд на выбор метода их переработки способствует тому, чтобы на основании усовершенствованных способов изучения состава и структуры руд делать выводы о схемах их обогащения и металлургической переработки.

Такой процесс, как амальгамация, применяющийся значительно более 2000 лет, получил научно обоснованную теорию только в советское время³. Советские исследователи разработали теорию амальгамации золота и платины. Работы по изучению амальгам платины привели к установлению диаграммы системы платина — ртуть⁴.

В течение последних 20 лет работы по изучению физико-химических основ цианистого процесса привели к установлению возможности значительно интенсифицировать цианистый процесс путем применения цианирования под давлением воздуха или при продувке кислорода⁵. Начаты работы⁶ по изысканию растворителей благородных металлов (например, для золота и серебра — тиомочевина), которые не имели бы токсичности, характерной для обычных реагентов металлургии благородных металлов (цианистые соли, ртуть, хлор).

¹ В. Я. Мостович. Сборник трудов, ч. I. ОНТИ, 1936.

² В этой области следует отметить исследования В. Г. Агеевкова, В. В. Доливо-Добровольского, И. Н. Масленицкого, И. Н. Плаксина с сотрудниками, К. Ф. Барышевой, С. К. Шабарина и ряда других.

³ И. Н. Плаксин. Взаимодействие сплавов и самородного золота с ртутью и цианистым раствором. ОНТИ, 1937.

⁴ И. Н. Плаксин и Н. А. Суворовская. Журнал прикладной химии, 1940, № 5, ДАН СССР, 1940, 27, Известия сект. платины АН СССР, 1945, 18.

⁵ См. обзорные статьи: И. Н. Плаксин, «Цветные металлы», 1944, № 6, «Кислород», 1945, № 3.

⁶ И. Н. Плаксин и М. А. Кожухова. ДАН СССР, 1941, № 7.

Разработаны комбинированные методы для комплексной переработки сложных по составу руд благородных металлов, содержащих медь (В. Я. Мостович, И. Н. Плаксин, В. В. Суслова, В. Р. Хохлов и др.), сурьму (В. Г. Агеев с сотрудниками, С. В. Бессонов, М. Д. Ивановский, И. К. Скобеев и др.), селен (И. Н. Плаксин, Н. А. Суворовская, А. В. Астафьева и др.), мышьяк (Б. Н. Лебедев, И. Н. Плаксин, А. М. Околович и др.).

Большое значение имеет комбинированный метод флотационно-гидрометаллургической переработки, разработанный В. Я. Мостовичем для окисленно-сульфидных медных руд, нередко содержащих золото. Имеет значение для извлечения платиновых металлов и флотационный метод разделения на компоненты медно-никелевого файнштейна (И. Н. Масленицкий с сотрудниками).

Значительные работы были выполнены по теории фильтрации цианистых пульп (И. К. Скобеев), по теории цементации (Н. А. Суворовская), а в последнее время — по применению радиоактивных изотопов в теории флотации и цианирования (И. Н. Плаксин, М. Д. Ивановский, С. П. Зайцева и др.).

По платиновым металлам весьма значительные исследования выполнены: по исследованиям сплавов — акад. Н. С. Курнаковым с учениками, по химии и аффинажу — Л. А. Чугаевым с сотрудниками. Среди последних особенно значительная роль принадлежит акад. И. И. Черняеву, чл.-корр. АН СССР Л. А. Гринбергу, В. В. Лебединскому, И. К. Пшеницыну, проф. А. М. Рубинштейну, О. Е. Звягинцеву. Они усовершенствовали аффинаж в творческом содружестве с работниками производства Ю. Н. Головановым, Н. Е. Кужелем, Н. С. Селиверстовым и другими.

Применение органических реагентов для выделения редких и благородных металлов предложено И. А. Каковским.

Ряд работ в области геохимии платины проведен О. Е. Звягинцевым. В советское время разработана теория гидрометаллургических процессов извлечения благородных металлов.

Выдающиеся достижения имеются у новаторов производства. Следует указать на внедрение методов гравитационного обогащения, флотации медистых золотых руд, переработки шламов, в частности цианистых, с применением аммониевых солей. Внедрены и дают эффективные результаты отсадочные машины. То же следует сказать о внедрении селективной флотации и об усовершенствовании флотации. Примером творческого содружества ученых с производственниками является разработка методов аффинажа платиновых металлов, в результате чего успешно разрешена задача их получения из медно-никелевых руд.

Глава I

СВОЙСТВА ЗОЛОТА, СЕРЕБРА И МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ

§ 5. Химические и физические свойства благородных металлов

Золото и серебро вместе с платиновыми металлами относятся к группе *благородных металлов*, так как все они химически инертны. Эта инертность особенно проявляется при образовании кислородных соединений. Золото является самым благородным металлом вследствие наибольшего сродства к электрону. Так, электродный потенциал золота в водных растворах (по Латимеру) следующий:

Au^+ имеет $E_0 = +1,68 \text{ в}$;

Au^{3+} имеет $E_0 = +1,50 \text{ в}$.

Химической инертностью обусловлен ряд областей применения благородных металлов и определено их поведение во многих процессах извлечения (купелирование, амальгамация).

Для характеристики свойств благородных металлов можно привести свободные энергии (ΔG_{298}°) образования следующих окислов, отнесенные к 1 г-атому кислорода (кал):

$\frac{1}{3} \text{Au}_2\text{O}_3$	Ag_2O	PtO	PdO	PbO
+6300	-2617	-13000	-14400	-45250

При сравнении этих значений свободных энергий очевидна последовательность окисления металлов в процессах плавки, а также инертность по отношению к кислороду.

Благородные металлы входят в две группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева.

Две триады платиновых металлов — 1) рутений, родий и палладий и 2) осмий, иридий и платина — входят в VIII группу периодической системы вместе с железом, кобальтом и никелем.

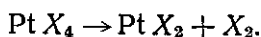
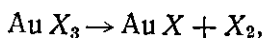
Золото вместе с серебром, как и медь, находятся во второй подгруппе I группы: оно входит в число элементов четвертого большого периода или одиннадцатого ряда. Характерный окисел для элементов I группы соответствует общей формуле R_2O .

Золото занимает по отношению к тяжелым платиновым металлам (осмий, иридий, платина) такое же положение, как серебро по отношению к легким (рутений, родий, палладий), или медь по отношению к железу, кобальту и никелю. Золото, серебро и медь являются переходными элементами от VIII группы соответственно к ртути, кадмию и цинку. Например, данные металлы по температуре плавления занимают промежуточное положение между VIII группой и второй подгруппой II группы периодической системы.

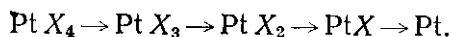
Соли окиси серебра и закиси меди во многом сходны; хлориды их не растворимы в воде, легко образуют соединения с аммиаком и растворяются в нем, а также в крепкой соляной кислоте, гипосульфите и в растворах цианидов щелочных металлов. Для этих металлов характерны как окислы Ag_2O и Cu_2O , так и сульфиды Ag_2S и Cu_2S . Последние кристаллизуются в кубической системе, и в природе встречается их изоморфная смесь, представляющая собой серебряно-медный блеск, сохраняющий кристаллографическую форму медного блеска при переменных отношениях между серебром и медью. Так же, по-видимому, сульфид серебра образует твердый раствор в сульфиде свинца, а сульфид палладия — в сульфидном минерале никеля — пентландите.

Следует отметить, что высшие галоидные соединения элементов одиннадцатого ряда (или четного ряда четвертого большого периода) легко теряют часть галоидной составляющей и переходят в низшую форму.

Например, это видно на основании реакций (где X — галоид):



Платина в своих галоидных соединениях отщепляет галоидную составляющую ступенчато:



Подобно осмию, иридию и платине, золото имеет высокие удельный и атомный веса и образует амфотерные окислы. Гидраты высших окислов золота, платины и иридия, а также гидрат закиси золота обладают амфотерными свойствами. Наряду с этим золото, как серебро и медь, образует соединения одновалентного металла типа RX . Этим золото и серебро отличаются от благородных металлов VIII группы периодической системы. В то же время благородные металлы по многим свойствам своих соединений весьма сходны между собой. Например, все они образуют комплексные соединения. Более разнообразные и сложные соединения платиновых металлов отвечают нескольким степеням валентности.

Осмий (отчасти рутений) по своим свойствам резко отличается от благородных металлов, так как обладает многими свойствами металлоидов, по некоторым же химическим свойствам и по минералогическому составу соединений, встречающихся в природе, сближается с платиновыми металлами.

У осмия и рутения резко выражена способность окисляться; осмий обычно изготавливают в виде препарата осмиевой кислоты, отвечающего ее ангидриду OsO_4 . В низших степенях окисления медь, серебро и в меньшей степени золото проявляют свойства оснований. Параллельно с этим при увеличении атомного веса понижается сродство к кислороду; осаждение из растворов также происходит тем легче, чем выше атомный вес элемента.

Атомный объем всех благородных металлов относительно мал и приближается к минимальному значению атомных объемов, что особенно ясно при рассмотрении кривой, показывающей изменение атомных объемов как периодической функции атомного веса элементов. Минимальное значение атомного объема благородных металлов соответствует их химической пассивности.

Золото является единственным металлом, который в химически чистом виде имеет в слитках желтый цвет. Уже небольшое количество примесей или лигатуры резко изменяет цвет золота. Примесь серебра в малых количествах ослабляет желтый цвет золота, а медь, наоборот, усиливает его. Золото обладает чрезвычайно высокой ковкостью; оно расплющивается и прокатывается в весьма тонкие листочки. В тонких листках золото просвечивает и в проходящем свете кажется зеленым, в то время как в отраженном оно кажется желтым. При холодной обработке золота сказывается влияние наклепа, легко устранимое путем отжига.

Благородные металлы, кроме рутения и осмия, кристаллизуются в кубической системе; ячейка решетки представляет куб с центрированными гранями.

Серебро в чистом виде имеет белый цвет и интенсивно блестит. По твердости оно занимает промежуточное положение между золотом и медью. Его теплопроводность выше теплопроводности золота, а электропроводность — выше, чем меди (электропроводность последней составляет 0,915 электропроводности серебра).

Серебро обладает хорошей ковкостью, оно применяется для изготовления антифрикционных и авиационных сплавов, а также для покрытия многих аппаратов, имеющих большое производственное значение. Кроме того, серебро применяется для изготовления электрических контактов, химических катализаторов, обеззараживания воды и для других целей. Значительное количество серебра в виде азотнокислой соли расходует кино- и фотопромышленность.

Платиновые металлы имеют общие физические свойства; в зависимости от атомного числа, атомного веса и удельного веса они

входят в состав двух подгрупп благородных металлов: 1) легкие — совместно с серебром; 2) тяжелые — совместно с золотом. Главные физические свойства платиновых металлов приведены в табл. 1.

Их характерными общими свойствами являются: сходство в цвете, высокая температура плавления и большой удельный вес. Кроме того, все они, кроме палладия, трудно поддаются растворению. По своему внешнему виду платиновые металлы серебристо-белые с металлическим блеском, как и серебро, но немного отличаются от него оттенками; они сохраняют блеск только в сухом воздухе.

Вследствие сходства в цвете фабрикаты или полуфабрикаты платиновых металлов трудно отличить по внешнему виду. Платину и палладий можно различить при помощи капли азотной кислоты или царской водки. На холоду последняя слабо действует на платину и не оставляет на ее поверхности никаких следов, но легче растворяет палладий и окрашивает его поверхность в коричневый цвет.

Платиновые металлы даже при высоких температурах не вступают в химические реакции с кислородом за исключением осмия, который сгорает в четырехокись и улетучивается. Палладий и рутений при нагревании окисляются с поверхности.

Платина и палладий в расплавленном состоянии, как и серебро, поглощают кислород, вследствие чего при затвердевании могут разбрызгиваться. Они обладают значительной ковкостью и тягучестью, хорошо прокатываются в виде тонких листов, протягиваются для получения тонкой проволоки и штампуются. Палладий обладает этими свойствами в меньшей степени, чем платина. При белом калении платина и палладий свариваются; в результате механической обработки они твердеют и при последующем отжиге опять становятся более мягкими.

Другие металлы этой группы хрупки. Иридий и родий при накаливании докрасна обладают некоторой ковкостью.

Платина обладает низкой электропроводностью, коэффициент расширения ее низок и близок к коэффициенту расширения стекла.

Металлы платиновой группы трудно поддаются действию кислот и других реагентов; исключение составляет палладий, растворяющийся в горячей азотной кислоте. Платина и палладий хорошо растворяются в царской водке, но последняя слабо действует на рутений и в малой степени — на родий и иридий, растворяя их в виде черни или сплавов. Родий и иридий растворяются после сплавления с кислым и сернокислым калием или с перекисью натрия, а также после спекания с перекисью бария. Платина и некоторые платиноиды после сплавления со значительным количеством серебра переходят в раствор при обработке этого сплава азотной кислотой. При сплавлении с цинком и растворении избытка цинка

Таблица 1

Физические свойства благородных металлов

Металл	Атомное число	Атомный вес	Удельный вес	Атомный объем	Температура плавления, °С	Твердость		Параметр кристаллической решетки А	Система кристаллической решетки	Цвет
						по Фринелю (отожжен-ного)	по Моосу			
Рутений	44	101,1	12,20	8,33	2450	220	6,5	2,6987	Гексагональная с плотной упаковкой	Серебристо-белый (очень сходен с платиной)
Родий	45	102,91	12,41	8,30	1966	139	—	3,7957	Кубическая с центрированными гранями	Сходен с алюминием, слегка голубоватый
Палладий	46	106,7	12,16	8,77	1553	49	4,8	3,8824		Серебристо-белый
Серебро	47	107,88	10,49	10,21	960,5	50	2,7	4,077	Гексагональная с плотной упаковкой	Белый
Осмий	76	190,2	22,48	8,52	2700	—	7,0	2,7304		Оловянно-белый с серо-голубым оттенком
Иридий	77	192,2	22,42	8,61	2454	172	6,5	3,8312	Кубическая с центрированными гранями	Средний между серебром и оловом, слегка сероватый
Платина	78	195,23	21,40	9,12	1773,5	47	4,3	3,958		Серебристо-белый
Золото	79	197,2	19,26	10,11	1063	45	2,5	4,070		Желтый

в соляной кислоте платина, рутений и родий дают порошки, воспламеняющие горючие газовые смеси.

Свойства платиновых металлов дали возможность применять их для многих целей.

Платина и палладий в тонкоизмельченном состоянии широко применяются в качестве катализаторов. Вследствие своей мягкости чистая платина в технике применяется реже, чем ее сплавы. Употребляются сплавы на основе платины с иридием, родием, золотом, серебром, никелем, медью, оловом, цинком, свинцом, висмутом, железом и другими металлами. Платина широко применяется как катализатор при производстве серной и особенно азотной кислоты (в сплаве с палладием и родием). В электротехнике применяются изготовленные из платины электроды, спирали для нагревательных печей сопротивления. Тонким слоем платины покрывают (платинируют) металлические поверхности точных приборов, из нее изготавливают контакты и соединения в гальванометрах, радиоаппаратуре, магнето и т. д. В медицине платина применяется для изготовления рабочих наконечников некоторых хирургических инструментов. Соли платины употребляются в аналитической химии, при изготовлении фосфоресцирующих экранов, красок для фарфора и для других целей.

Иридий, отличающийся исключительной твердостью, идет на изготовление электрических контактов для магнето в двигателях внутреннего сгорания, наконечников, хирургических и других инструментов, «вечных» перьев, на иридирование поверхностей. Крупные кристаллы осмистого иридия (минерал невяньскит) вследствие их твердости применяются в качестве опор для стрелок в точных приборах.

Родий применяется для покрытия (родирования) специальных зеркал, обладающих большой отражательной способностью и стойкостью, для изготовления термпар и химической посуды, устойчивой к царской водке.

Палладий применяется для покрытия металлических предметов с целью придания им блеска и белого цвета (палладирование) и в качестве катодов. Из палладиевых сплавов изготавливают колпачки с большим количеством мельчайших отверстий (фильеры), через которые проходит сырая масса, превращающаяся в нити искусственного шелка. Палладий — важный катализатор, дающий возможность проводить каталитические процессы при относительно низких температурах и давлениях. Ему присуще свойство избирательного поглощения водорода при высоких температурах.

Соли осмия применяются в медицине, в микроскопии (для обработки биологических препаратов), как сильные травители в минералографии, как составная часть красок для фарфора.

Рутений вследствие хрупкости как металл не применяется; из него изготавливают краску для фарфора.

§ 6. Некоторые химические соединения благородных металлов

Химические соединения благородных металлов весьма разнообразны, особенно это характерно для многочисленных комплексных соединений, в первую очередь — металлов платиновой группы.

Ввиду этого в данном разделе рассматриваются лишь некоторые химические соединения благородных металлов, которые представляют в настоящее время особый интерес для металлургии благородных металлов.

Соединения золота подразделяются на две группы, общие формулы которых AuR и AuR_3 .

Некоторые авторы допускают существование немногих соединений другого состава (AuR_2 , AuR_4 , AuR_5). Данные о существовании этих соединений недостоверны и за исключением интерметаллических соединений практического интереса не представляют.

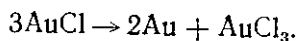
Галоидные соединения золота разделяются на группы $AuCl$ и $AuCl_3$. Устойчивость галоидных соединений характеризуется следующими свободными энергиями образования (табл. 2).

Таблица 2

Свободные энергии образования галоидных соединений золота (кал)

Тип соединения	Хлорид	Бромид	Иодид
AuT AuT_3	— 4,2 —11,6	—3,7 —5,9	—0,76 Неустойчивы

Хлористое золото отвечает формуле $AuCl$, оно не летуче, не разлагается при комнатной температуре и атмосферном давлении даже на свету. По внешнему виду представляет собой лимонно-желтый аморфный порошок, при комнатной температуре медленно разлагается в воде с образованием хорошо растворимого хлорного золота и с выделением порошкообразного металлического золота:



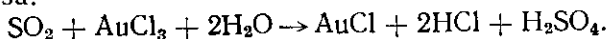
Эта реакция значительно быстрее протекает при подогревании.

Хлористое золото в воде мало растворимо; растворяется в водном растворе аммиака; соляная кислота осаждает из этого раствора соединение, отвечающее формуле $AuNH_3Cl$.

Хлористое золото можно получить:

1) нагреванием хлорного золота $AuCl_3$ до 190° в атмосфере воздуха в течение 10 час.;

2) вливанием раствора хлорного золота¹ в водный раствор сернистого газа:



Хлорное золото AuCl_3 существует как в безводной форме, так и в виде оранжево-красных кристаллов гидрата $\text{AuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При нагревании этих кристаллов сначала выделяется гидратная вода, затем хлорное золото разлагается с образованием хлористого:



или



Хлористое золото при дальнейшем нагревании разлагается с образованием металлического золота. Образующееся при этом хлорное золото сублимируется в более холодных частях аппарата:



При нагревании порошка золота в токе хлора до $140-150^\circ$ образуется хлорное золото, а при нагревании до 180° — хлористое золото (по Крюссу). Последнее полностью разлагается при 220° , оставляя порошок металлического золота; при этой температуре сублимируется небольшое количество AuCl_3 . При 300° остается чистое золото, почти не реагирующее с хлором.

Скорость разложения хлорного золота при нагревании изменяется в зависимости от температуры. Так, при 160° разложение происходит в течение пяти дней, а при 190° — в течение 10 час.

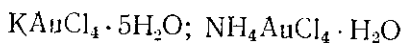
Хлорное золото восстанавливается до металла под действием различных восстановителей, из числа которых отметим: сернистый газ, уголь, сернокислородное закисное железо, хлористое олово, теллур, гидразин и щавелевую кислоту.

Ввиду того, что хлорное золото легко образует двойные соли с другими хлоридами, соединения HAuCl_4 рассматривают как золотохлористоводородную кислоту, соответствующую этим солям.

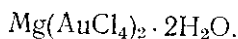
Соли золотохлористоводородной кислоты (хлороаураты) соответствуют общей формуле $M'[\text{AuCl}_4]$, где M' — одновалентный металл. Эти соли хорошо растворяются и довольно легко разлагаются. Натриевая соль золотохлористоводородной кислоты $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ употребляется в фотографии (тонирование).

¹ Хлорное золото при этом может быть заменено солями золотохлористоводородной кислоты, а сернистый газ — другим восстановителем (например, мышьяковистокислым натрием). Избыток сернистого газа легко восстанавливает AuCl_3 до металлического Au. Поэтому AuCl при обычном пропускании сернистого газа через раствор AuCl_3 не образуется. При восстановлении до AuCl количество раствора сернистой кислоты берут в некотором избытке, с тем чтобы к концу процесса восстановления концентрация SO_2 была достаточной для протекания реакции.

Из других аналогичных солей следует отметить:



и

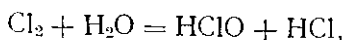


Свойство образовывать комплексные соли с хлоридами одновалентных и двухвалентных металлов сближает хлорное золото с хлорной платиной (PtCl_4). Золотохлористоводородная кислота может также рассматриваться как частный случай соединений типа RCl_4 . Другие галоидные соединения золота имеют меньшее значение для металлургических процессов.

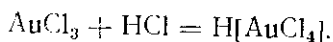
Соединения золота с бромом весьма сходны по свойствам с рассмотренными выше соединениями золота с хлором. Кроме соединений с бромом, золото дает соединения с иодом и фтором.

Способность хлорного золота образовывать комплексные соли дает возможность извлекать золото водным раствором хлора, т. е. производить хлоринацию.

Хлоринация золота при его извлечении из руд идет успешно только в присутствии некоторого количества воды. Это объясняется тем, что, растворяясь в воде, хлор дает соляную кислоту:



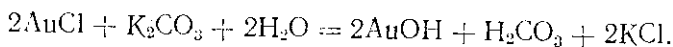
которая образует комплексное соединение:



В водном растворе при 25° золото имеет нормальный электродный потенциал $E_0 = +1,5$ в, в то время как электродный потенциал хлора $E_0 = +1,3595$. В случае образования аниона AuCl_4^- , для которого при 25° константа диссоциации $K_d = 2,15 \cdot 10^{-26}$, потенциал золота $E_0 = +0,994$ в, т. е. становится термодинамически возможным процесс хлоринации.

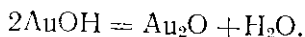
Кислородные соединения золота мало устойчивы и легко разлагаются с выделением тепла. Они могут быть получены косвенным путем из хлоридов.

Закись золота Au_2O получается разложением хлористого золота поташом или содой:



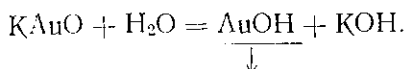
↓

При сушке с применением водоотнимающего средства:



Гидрат закиси золота представляет собой фиолетовый осадок; при высушивании он принимает черноватый или сероватый оттенок. Свежеосажденный гидрат закиси золота растворяется в щелочи.

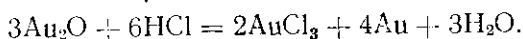
лочах с образованием индиго-синего раствора аурита данной щелочи. При нагревании последнего осаждается гидрат закиси:



При нагревании его выделяется металлическое золото.

При 250° закись золота распадается на металлическое золото и кислород.

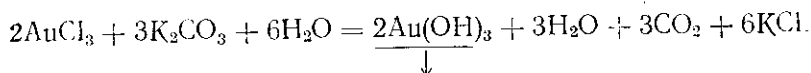
Концентрированная соляная кислота разлагает закись золота на металлическое и хлорное золото:



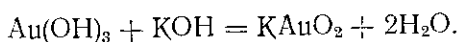
Окись золота Au_2O_3 в безводной форме образуется в виде черного порошка. Ее получают из хлорной соли действием на последнюю углекислой солью щелочного металла или гидратами окисей щелочноземельных металлов и цинка.

Лучший способ получения окиси золота следующий.

К нагретому до кипения раствору хлорного золота постепенно прибавляют раствор углекислого калия до появления желтого осадка гидрата окиси золота:



Гидрат окиси золота растворяется в избытке щелочи с образованием щелочного аурата по реакции:



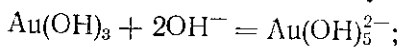
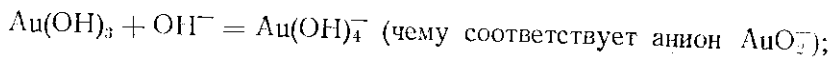
После этого прибавляют 3-н. раствор серной кислоты и кипятят до коагуляции осадка. Осадок гидроокиси золота в случае необходимости перечищают растворением в едком кали и осаждением серной кислотой.

В зависимости от степени дисперсности гидрат окиси золота имеет желтый, оливково-серый или коричневый цвет; при высушивании он переходит в черный или коричневый. При 100° гидрат окиси золота теряет воду и переходит в окись; при 110° он начинает разлагаться с выделением кислорода, а при 160° переходит в закись золота. При нагревании выше 250° получается металлическое золото.

Окись золота легко растворяется в соляной кислоте; в азотной и серной кислотах — очень плохо, так как отсутствует комплексобразование. Окись золота легко восстанавливается в струе водорода и окиси углерода при слабом нагревании.

При взаимодействии едких или углекислых щелочей с гидратом окиси золота последнее переходит в раствор в виде соответствующего аурата.

В зависимости от щелочности среды возможно образование трех ауратов:



Первой и второй реакциям соответствуют константы равновесия: $K_1 = 1,0 \cdot 10^{-3}$; $K_2 = 0,82 \cdot 10^{-3}$ (по расчету И. А. Каковского).

Аураты золота с некоторыми органическими веществами образуют взрывчатые смеси.

Гремучее золото — это соединение окиси золота и аммиака, обычно соответствующее формуле $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot (\text{NH}_3)_4$. Его получают, обрабатывая раствор хлорного золота аммиаком или углекислым аммонием. Другой метод получения гремучего золота состоит в обработке золота аммиаком.

Гремучее золото — сильно взрывчатое сероватое вещество переменного состава, не растворимое в воде, мгновенно разлагающееся с большой силой при нагревании до 145° , а иногда — даже неожиданно от неизвестных причин. Гремучее золото растворяется в цианистых щелочах и разлагается (без взрыва) сероводородом и хлористым оловом.

Кроме описанных, существует целый ряд других полученных и употребляемых в технике соединений золота. К их числу относятся: сернокислая, серноватистокислая, хромовокислая и селеновокислая соли, а также арсениды, алкильные хлориды и ряд органических соединений золота. Некоторые из них употребляются в фотографии, керамике, стекольном производстве и при окрашивании тканей.

Карбид золота отвечает формуле Au_2C_2 . Его можно получить при пропускании ацетилена через раствор тиосульфата золота. В сухом состоянии это соединение взрывается.

Силикаты золота образуются при смешении в едкой щелочи раствора окиси золота с растворимым стеклом Na_2SiO_3 ; они устойчивы только в присутствии свободной щелочи. Силикаты золота разлагаются кислотами, причем выделяющийся гель кремнекислоты увлекает некоторое количество выделившегося металлического золота. Данный процесс разложения может быть также осуществлен нацело при действии на силикаты углекислого газа под давлением. Кроме указанного способа, силикаты могут быть разложены парами воды при температуре красного каления, при этом появляется розовое окрашивание — признак образования коллоидного золота.

Коллоидные частицы золота, невидимые даже в ультрамикроскоп, должны окрашивать стекло в красный цвет. Так как стекло,

содержащее золото, в процессе плавки бывает бесцветным, то можно допустить существование силиката золота. Установлено также равновесие между золотосодержащим стеклом и серебром. При этом показано, что из золотосеребряного сплава при 1000—1500° золото и серебро переходят в расплавленный силикат и растворяются в нем.

Имеются основания предполагать, что платина в небольших количествах может переходить в состав расплавленной массы щелочных силикатов.

До настоящего времени вопрос о существовании силикатов золота недостаточно выяснен. Для извлечения из руд этот вопрос не является актуальным, так как золото, встречающееся в кварцевых или силикатных рудах, извлекается довольно полно и без особых затруднений.

Сульфиды золота при непосредственном сплавлении золота с серой не образуются. Они могут быть получены при пропускании струи сероводорода через раствор хлорного золота. В зависимости от условий осаждения получают смесь сульфидов закисного Au_2S и окисного Au_2S_3 золота, а также золота и свободной серы в тех или иных соотношениях.

Получить химически чистые, индивидуализированные сульфиды довольно трудно.

Сульфид закисного золота Au_2S получают при пропускании сероводорода через подкисленный раствор хлорида или цианида золота. Au_2S представляет собой коричневый или черный порошок, не растворимый в воде (его растворимость $L_p = 3,5 \cdot 10^{-72}$)¹. Свежесосажденный сульфид может образовать гидрозоль.

Сульфид окисного золота Au_2S_3 получают, обрабатывая сероводородом при 10° двойной хлорид золота и лития. Сульфиды при нагревании разлагаются с выделением золота и серы, причем разложение соединения Au_2S_3 происходит в интервале 197—200°. Окончательное разложение сульфидов золота, по видимому, происходит при 240°.

Сульфиды золота при комнатной температуре растворяются в цианистом калии¹, ртуть слабо действует на них, частично разлагая с образованием сернистой ртути.

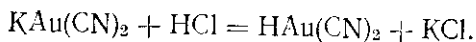
При действии на золото гидросульфида натрия или калия образуется сульфоаурит щелочного металла $MeAuS$. Растворение золота в растворах щелочных гидросульфидов значительно повышается при температуре выше 50°².

¹ «Современные методы анализа в металлургии». Металлургиздат, 1955, стр. 214.

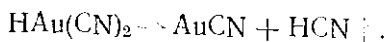
² Stephen Ogryslo. Economic Geology, т. 30, 1935, стр. 400; Konrad B. Krauskopf. Там же, т. 46, 1951, стр. 858.

Цианиды золота образуются в форме двух простых цианистых соединений: одновалентного и трехвалентного; им отвечают два комплексных цианистых соединения.

Цианид одновалентного золота AuCN может быть получен разложением комплексного цианида соляной или серной кислотой:



Раствор после подкисления остается прозрачным при комнатной температуре, но при нагревании до 50° мутнеет вследствие выделения AuCN :



Осажденный при нагревании цианид золота фильтруют и промывают водой.

Цианистое золото представляет собой кристаллический лимонно-желтый порошок, не изменяющийся на воздухе, не имеет вкуса и запаха, в сухом виде на свету не изменяется, во влажном состоянии на свету зеленеет, не растворим в воде.

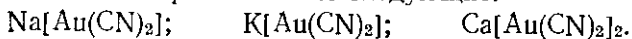
При нагревании цианистое золото разлагается на металлическое золото и циан, при быстром накаливании сгорает, оставляя металлическое золото.

Большая часть кислот не разлагает цианистое золото даже при нагревании до кипения; не разлагает его также и сероводород; при нагревании до кипения цианистое золото медленно растворяется в серной кислоте и в царской водке; растворяется в аммиаке и сернистом аммонии, из раствора последнего при подкислении осаждается сернистое золото. Цианистое золото легко растворяется в щелочных цианидах, а также в гипосульфите. При нагревании с едкой щелочью (до кипения) образуется комплексный щелочной цианид золота, а часть золота выделяется в металлическом виде.

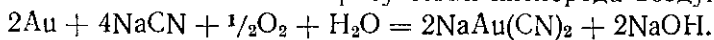
Цианид трехвалентного золота, как и его производные, мало устойчив и не имеет практического значения.

Комплексные цианистые соли золота, имеющие большое значение для гидрометаллургической обработки руд, являются производными одновалентного цианистого золота.

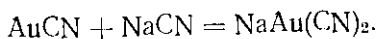
Цианид одновалентного золота образует ряд комплексных соединений, из числа которых отметим следующие:



С их образованием связан цианистый процесс извлечения золота из руд. Комплексные соли цианида одновалентного золота получают растворением металлического золота в растворах цианидов щелочных металлов в присутствии кислорода воздуха:

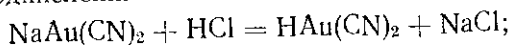


Комплексный цианид щелочного металла может быть также получен растворением цианистого золота в растворе цианида щелочного металла:

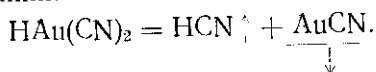


Комплексные цианистые соединения золота довольно хорошо растворимы в воде; при нагревании раствора выше 50° они разлагаются кислотами с выделением цианистого водорода и выпадением из раствора осадка цианистого золота:

1) при подкислении:



2) при нагревании:



Сернокислородное закисное железо не действует на комплексные цианистые соединения золота, но сернистая и щавелевая кислоты осаждают из горячих растворов цианистую соль закисного золота.

Тиокарбамиды золота и серебра получают растворением этих металлов или их солей в тиомочевине. Известны соединения тиомочевины $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ с золотом, серебром, металлами платиновой группы, медью и свинцом.

Для тиокарбамида золота установлена формула $\text{AuCl} \cdot 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ (И. С. Рейнгольдс), а для соединения серебра — $\text{AgNO}_3 \cdot n\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ (Н. С. Курнаков).

В последнем соединении коэффициент n может изменяться в зависимости от относительных количеств взаимодействующих азотнокислого серебра и тиокарбамида в пределах от 1 до 3.

Золото, серебро и их сплавы могут растворяться в присутствии окислителей в слабокислых растворах тиомочевины небольшой концентрации (0,3—1%). Наилучшими окислителями в этой реакции являются перекись водорода, хлорное железо и кислород.

Ксантогенат золота отличается весьма малой растворимостью¹.

Коллоидное золото первоначально было получено в виде смеси золота с гидратом окиси олова (кассиев пурпур), нашедший применение для окраски керамических изделий. По составу кассиев пурпур — это адсорбционное соединение коллоидов золота и оловянной кислоты. Он может быть получен: 1) действием хлористого олова на раствор соли золота; 2) смешением готовых коллоидных растворов золота и оловянной кислоты при небольшом подкислении.

¹ И. А. Каковский. Труды 3-й научно-технической сессии института Механобр. Металлургиздат, 1955, стр. 239.

Коллоид золота осаждается коллоидами противоположного заряда, как например, окисью железа, глиной, окисью циркония и другими при наличии известного оптимума концентраций. Золото в гидрозолях почти не амальгамируется ртутью; только в результате продолжительного (многонедельного) контакта с ртутью при встряхивании коллоидный раствор несколько изменяется.

П. П. Веймарн нашел, что хлорное золото слабо восстанавливается натриевой солью кремниевой кислоты в отсутствие других восстановителей. Неустойчивый силикат золота разлагается, вследствие чего золото постепенно восстанавливается с изменением степени дисперсности и цвета от желтого или бесцветного до розового, фиолетового и синего. Гель кремниевой кислоты, полученный после стояния в течение года, содержал частицы золота весьма высокой степени дисперсности.

Химические соединения серебра. Серебро по своим свойствам близко к металлам, входящим во вторую подгруппу I группы периодической системы элементов, т. е. к золоту и меди. Однако серебро обладает более резко выраженными свойствами металла, чем золото (оно не образует амфотерных гидратов кислородных соединений), но менее резко выраженными металлическими свойствами, чем медь. Окись и гидрат окиси серебра — мало устойчивые соединения; непосредственным окислением окись серебра получить нельзя, а при нагревании она легко разлагается. Спектр серебра сходен со спектрами щелочных металлов.

У серебра отсутствует сколько-нибудь устойчивый высший окисел, образующий производные соединения. Единственным хорошо известным (хотя и мало устойчивым) кислородным соединением является окись серебра, отвечающая формуле одновалентного окисла Ag_2O . Формулы других окислов серебра в недостаточной степени проверены.

Окись серебра Ag_2O легко отдает кислород при нагревании: при 184° упругость диссоциации данного окисла равна 1 ат, а при 300° она несколько выше 10 ат; окись серебра при этой температуре существует только под давлением 15 ат, поэтому серебро обладает малой способностью окисляться на воздухе. Несмотря на указанную неустойчивость окиси серебра, она при высокой температуре в расплавленном состоянии обладает способностью растворять кислород, причем растворимость последнего изменяется пропорционально квадратному корню из давления.

При затвердевании серебра из него выделяется кислород. Если охлаждение происходит быстро, на поверхности серебра образуются наросты, вздутия и расплавленный металл разбрызгивается.

Следует отметить нерастворимость кислорода в золоте и высокую растворимость закиси золота в расплавленной меди. При охлаждении из расплавленной меди выделяется твердая закись

вследствие того, что последняя устойчива при высокой температуре плавления меди. Для растворения кислорода в металлическом золоте, вероятно, необходимо чрезвычайно высокое давление кислорода, так как вследствие высокого значения упругости диссоциации окиси золота кислород при атмосферном давлении в золоте не растворяется.

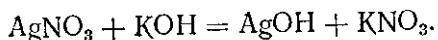
Свойство серебра в расплавленном состоянии растворять кислород послужило основанием для двух предположений: по первому — кислород в атомном состоянии обладает высокой растворимостью в расплавленном серебре; по второму — окись серебра может существовать в форме раствора в расплавленном металлическом серебре даже при довольно высокой температуре. При температуре плавления серебра растворимость кислорода повышается в десятки раз, но при дальнейшем нагревании она немного уменьшается (с 20 объемов при 962° до 18 объемов при 1100°). Часть кислорода, удерживаемого после затвердевания, может быть выделена нагреванием в вакууме при $400\text{—}500^\circ$.

Химизм растворения кислорода в серебре в значительной степени разъяснен исследованиями, показавшими, что в расплавленных металлах двухатомные газы растворены в форме химических соединений. Эти растворенные в металлах соединения находятся в равновесии с газовой атмосферой. Для подтверждения существования раствора Ag_2O в серебре определяют молекулярный вес растворенного вещества по понижению температуры плавления серебра, содержащего растворенный кислород, и термодинамически изучают реакции взаимодействия серебра с атомарным кислородом.

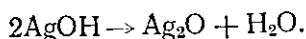
При плавке солей серебра с содой серебро восстанавливается до металла, чем широко пользуются в практике.

При непосредственном воздействии на серебро кислорода или воздуха на поверхности его возникает слой хемосорбированного кислорода. Кислород удерживается на поверхности серебра в пределах лишь весьма тонкого слоя. Более глубокое окисление серебра может происходить в присутствии озона.

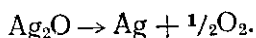
Окись серебра получают нагреванием гидрата, который осаждают из растворов солей серебра щелочами:



При нагревании гидрата окиси серебра в водной среде до 60° или при высушивании образуется окись серебра:



При нагревании свыше 100° окись серебра разлагается:



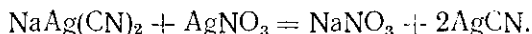
Восстановление Ag_2O водородом возможно при температуре 80° .

Характерной особенностью солей серебра является способность разлагаться на свету. Почти все они имеют металлический вкус и бесцветны. Галогидные соединения серебра весьма мало растворимы в воде. Углекислые соли осаждают из растворов не растворимое в воде углекислое серебро. Многие не растворимые в воде соли серебра растворяются в водных растворах аммиака, при этом серебро образует с аммиаком комплексный катион $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ (сначала выпадает гидрат окиси серебра, растворяющийся в избытке реактива).

В производственной практике серебро восстанавливают из его солей железом и цинком. Для приготовления в лаборатории коллоидных растворов серебра широко пользуются восстановлением серебра рядом органических веществ (таннином, формалином).

Существует две группы цианистых соединений серебра: простые и комплексные. Все эти цианиды являются производными одновалентного серебра.

Цианистое серебро AgCN можно получить прибавлением раствора азотнокислого серебра к раствору цианистой соли щелочного металла. Комплексная соль, образующаяся в избытке цианида, разлагается при действии азотнокислого серебра с осаждением цианистого серебра:

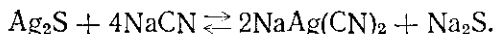


Таким путем можно получить весьма чистый препарат цианистого серебра.

Белый порошок цианистого серебра по внешнему виду похож на хлористое серебро. Он не растворим в воде; растворим в аммиаке, в аммиачных, серноватистых и железистосинеродистых солях; умеренно растворим в концентрированных кислотах и на свету становится коричневым. Горячие кислоты (например, 50%-ная H_2SO_4) разлагают цианистое серебро с выделением HCN ; оно разлагается также в горячих растворах KCl .

При растворении цианистого или металлического серебра в растворах цианидов щелочных металлов образуется комплексный цианид серебра. Его можно легко получить и из других нерастворимых соединений серебра при действии на них цианидов щелочных металлов. Так, в цианистых растворах легко растворяется AgCl , а в более крепких — Ag_2S .

При действии цианидов щелочных металлов на сернистое серебро происходит обратимая реакция:



Сернистый натрий и сероводород, взятые в избытке, осаждают сернистое серебро из цианистых растворов.

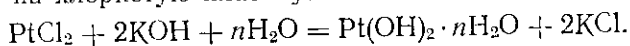
Комплексный цианид серебра разлагается кислотами с образованием цианистой соли. Серебро из нее восстанавливается рядом металлов. Практическое значение имеет цементация серебра из цианистого раствора цинком и алюминием.

Комплексный цианид калия $K[Ag(CN)_2]$ кристаллизуется в бесцветных правильных кристаллах октаэдрического габитуса со вдавленными гранями; 1 вес. ч. его растворяется в 8 вес. ч. холодной и в 4 вес. ч. теплой (при 20°) воды; 1 вес. ч. растворяется в 1 вес. ч. кипящей воды¹.

Платиновые металлы (платина, палладий, иридий, родий, осмий, рутений) имеют общие физические и химические свойства и объединяются своим положением в периодической системе элементов Д. И. Менделеева.

Химические соединения платиновых металлов отличаются весьма большим разнообразием; среди них многочисленные комплексные соединения². Это свойство комплексообразования характерно для металлов VIII группы периодической системы в большей степени, чем для металлов I группы. Кроме того, платиновые металлы в отличие от серебра и золота дают комплексные соединения, производные нескольких степеней валентности этих металлов.

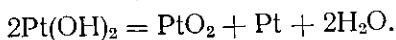
Соединения платины с кислородом соответствуют формулам: PtO , Pt_2O_3 и PtO_2 . Первое из этих соединений (закись платины) представляет собой фиолетовый порошок, разлагающийся при нагревании с образованием металлической платины. Этому окислу соответствует гидрат закиси, получаемый при действии щелочи на хлористую платину:



При высушивании гидрат, теряя воду, переходит в закись.

Закись и окись (PtO_2) платины в противоположность полуторной окиси Pt_2O_3 — соединения устойчивые.

Закись платины переходит в окись при кипячении гидрата закиси платины с избытком щелочи:



Гидрат окиси платины $Pt(OH)_4$ представляет собой амфотерное соединение и получается при действии щелочи на хлорную платину $PtCl_4$ или на платинохлористоводородную кислоту.

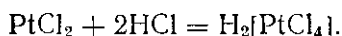
Соединения платины с галоидами соответствуют трем степеням валентности. Наибольшее значение имеют соединения с хлором: $PtCl_2$, $PtCl_3$ и $PtCl_4$.

¹ Термодинамические данные для соединений серебра см. в статье И. А. Каковского, ЖФХ, 1955, 29, 12, 2270.

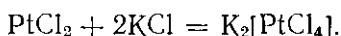
² А. А. Гринберг. Введение в химию комплексных соединений, 2-е изд., Госхимиздат, 1951.

При температурах до 370° устойчивым соединением при нормальном давлении является хлорная платина PtCl_4 . При нагревании до более высокой температуры эта соль теряет хлор и переходит в треххлористую платину PtCl_3 , а затем при нагревании выше 435° — в хлористую. При температурах выше 582° происходит окончательное разложение с образованием металлической платины.

Хлористая платина PtCl_2 растворяется в слабой соляной кислоте с образованием платинистохлористоводородной кислоты:

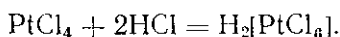


Аналогично получают соли этой кислоты, называемые хлороплатинатами:



Хлороплатинит аммония представляет собой желтую, а хлороплатинит калия — оранжево-красную соли, растворимые в воде.

Хлорная платина PtCl_4 ржаво-коричневого цвета, растворима в воде и кристаллизуется в виде $\text{PtCl}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Растворяясь в соляной кислоте, она образует платинохлористоводородную кислоту:



Этой кислоте соответствует ряд солей, называемых хлороплатинатами. Из числа последних особое значение имеет хлороплатинат аммония, представляющий собой яично-желтые кристаллы, мало растворимые в воде ($5,53 \text{ г/л}$) и в крепких растворах хлористого аммония (в насыщенном растворе $0,082 \text{ г/л}$ и в насыщенном растворе, содержащем $0,7\%$ соляной кислоты, — только $0,026 \text{ г/л}$). Аналогичными свойствами обладает хлороплатинат калия.

При восстановлении хлороплатинатов получают или хлороплатиниты или металлическую платину (в зависимости от силы применяемого восстановителя).

Цианистые соединения платины с трудом образуются при непосредственном действии цианистых солей на металлическую платину. Платина только в небольшой степени растворяется в нагретых цианистых растворах. Наиболее просто получить комплексную синеродистую соль платины $\text{Me}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ можно добавляя хлористую платину к раствору цианистой соли щелочного металла. При растворении в цианистом калии получается калиевая комплексная соль, кристаллы которой $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в проходящем свете имеют желтый, а в отраженном — голубой цвет.

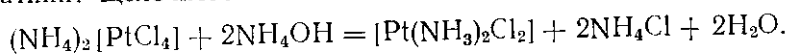
В состав большей части комплексных синеродистых соединений платина входит в форме двухвалентного металла. Наряду с этим известны синеродистые соединения того же типа, в которые входит трехвалентная и четырехвалентная платина. Комплексные синеродистые соединения, соответствующие трехвалентной платине, получают окислением солей двухвалентной платины, например, хлором или слабой азотной кислотой.

Соединения палладия соответствуют двум степеням валентности: двухвалентному и четырехвалентному палладью. Так, например, с хлором палладий дает хлористый палладий, образующий с соляной кислотой палладохлористоводородную кислоту $H_2[PdCl_6]$. При нагревании последней образуется паллади-стохлористоводородная кислота, соответствующая хлористой соли двухвалентного палладия $PdCl_2$.

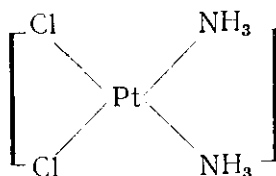
Хлористые соединения палладия с соляной кислотой образуют комплексные кислоты $H_2[PdCl_4]$ и $H_2[PdCl_6]$, дающие ряд солей.

Надо отметить, что хлоропалладиты аммония и калия, в противоположность хлоропалладатам легко растворимы не только в воде, но также и в растворах хлористого аммония. Хлоропалладат аммония $(NH_4)_2[PdCl_6]$ — это буровато-красные кристаллы, не растворимые в крепких растворах хлористого аммония.

Действием аммиака (в точно взятом отношении) на хлороплатинит щелочного металла осаждают дихлородиамин-платину:



Эта соль представляет собой цис-диаминплатохлорид:

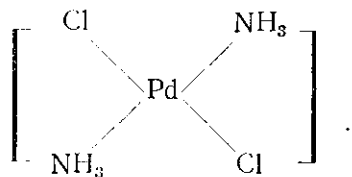


Она может быть получена в состоянии высокой чистоты, так как является неионным соединением и вследствие этого выделяется свободной от адсорбированных примесей. И. И. Черняев (1930 г.) применил эту соль для получения химически чистой платины.

Из числа кислородных соединений палладия известны окислы PdO и Pd_2O . Закись палладия образуется при нагревании окиси; гидрат окиси получается при взаимодействии щелочи и хлористой соли палладия.

Из числа аммиачных соединений палладия следует отметить хлористую соль палладозамина $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$, в виде которой палладий может быть осажден при аффинаже. Осадок хлоропалладозамина имеет вид тонких желтых игл.

Это соединение представляет собой транс-диаминпалладохлорид:



Следует отметить диоксимин палладия — не растворимое в воде и кислотах соединение, образующееся при действии диметилглиоксима $(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_2$ на подкисленный раствор соли палладия.

Иридий аналогично платине образует три хлорида: IrCl_2 , IrCl_3 и IrCl_4 , но наряду с ними образует и другие, причем наиболее прочными являются IrCl_3 и IrCl_4 .

При действии соляной кислоты на хлорид четырехвалентного иридия образуется иридохлористоводородная кислота, дающая производные соли — хлороиридаты, общая формула которых $\text{Me}_2[\text{IrCl}_6]$. При действии восстановителей (щавелевой кислоты, сероводорода, сернокислой соли закисного железа, сахара и др.) на хлороиридаты получают хлороиридаты $\text{Me}_3[\text{IrCl}_6]$. Это свойство отличает соединения иридия от хлороплатинатов и используется в заводской практике аффинажа. Хлороиридат аммония осаждается в виде черного кристаллического осадка при действии хлористого аммония, взятого в избытке. Нерастворимость этого соединения в крепких растворах хлористого аммония используется при аффинаже платиновых металлов.

Следует отметить, что окислы осмия и рутения летучи. Вследствии легкой окисляемости этих элементов при действии на них сильного окислителя могут быть получены высшие кислородные соединения OsO_4 (четыреокись осмия, или осмиевый ангидрид) и RuO_4 (четыреокись рутения). В качестве такого окислителя в производственной практике пользуются хлором, что дает возможность отделять летучие окислы этих металлов при нагревании раствора.

Характерным при качественном определении этих элементов является интенсивное окрашивание раствора при действии тиомочевны $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$. В присутствии соляной кислоты тиомочевина окрашивает раствор с солями осмия в интенсивно красный, а с солями рутения — в синий цвет.

Из свойств химических соединений родия для практических целей представляет интерес малая растворимость триаминхлорида $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ и пентаминхлорида $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ родия; в процессе аффинажа родий выделяют в виде этих соединений.

§ 7. Амальгамы

Общие сведения. Амальгамы представляют собой системы, одним из компонентов которых является ртуть. Так как ртуть при температуре окружающей нас среды находится в жидком состоянии, то амальгамы, содержащие свободную ртуть, представляют собой полужидкие смеси.

Щелочные и щелочноземельные металлы образуют ряд соединений со ртутью¹. Реакция образования этих соединений протекает со значительным выделением тепла; последнее уже нельзя сказать о второй подгруппе первой группы периодической системы, включающей медь, серебро и золото. Реакции, по которым металлы этой подгруппы образуют со ртутью химические соединения, отличаются весьма малыми термическими эффектами, а соединения, получающиеся при этом, легко разлагаются при температуре ниже температуры плавления с выделением избытка ртути. Диаграммы состояния систем, образуемых этими металлами с ртутью, не имеют максимумов, а имеют переходные точки, соответствующие разложению химических соединений.

Ртуть не дает соединений с металлами второй подгруппы второй группы периодической системы, к которым принадлежит и она сама, с кадмием образует твердые растворы, а с цинком — механическую смесь.

Амальгамы свинца — это твердые растворы. В системе олово — ртуть имеются фазы: α , β , γ и δ , причем фаза δ образована соединением HgSn_3 . Амальгамы висмута — это механическая смесь. За исключением таких систем, как цинк — ртуть и таллий — ртуть, где в состав эвтектики входит 2,5% цинка и 9,3% таллия, в большей части остальных систем эвтектическая точка практически не отделима от температуры плавления ртути. Низкая растворимость в ртути характерна для металлов иных групп периодической системы, чем та, в которую входит ртуть.

Другие металлы амальгамируются с большим трудом и только в особых условиях, что объясняется в значительной мере состоянием их поверхности, покрытой весьма тонкой пленкой окислов.

Это ясно видно на примере металлов восьмой группы периодической системы.

Железо, непосредственно соприкасаясь с ртутью, амальгамируется, но при соблюдении специальных условий. Для этого прежде всего необходимо, чтобы поверхность кристаллитов железа или их излом были совершенно свободны от тончайшей

¹ Н. С. Курнаков. Журнал русского физико-химического общества. Часть «Химия». 1898, т. 30, 325; 1899, т. 31, 927. Собрание избранных работ. т. II, ч. I, АН СССР, 1939.

пленки окислов, которая образуется при соприкосновении с воздухом (или тем более с водой) и пассивирует даже блестящую поверхность железа. Так, например, если сломать в ртути иглу, то поверхность излома окажется амальгамированной. Смачивание никеля и алюминия также происходит на поверхности излома, полученного в ртути.

Амальгамы платиновых металлов также получают только в особых условиях.

Сопоставление диаграммы состояния систем, образуемых ртутью с золотом, серебром и платиной, с диаграммами других металлургических систем, образуемых ртутью, позволяет объединить первые в одну группу, к которой в некоторой степени приближается система ртуть — олово.

У всех этих систем благородных металлов можно констатировать следующие особенности: 1) ртуть образует в этих металлах твердые растворы, причем граница растворимости в платине выше, чем в золоте, и ниже, чем в серебре; 2) растворимость этих металлов в ртути весьма мала, при этом растворимость платины ниже, чем серебра и золота; 3) во всех системах компоненты образуют интерметаллические соединения, часть которых образует со своими компонентами фазы; 4) число интерметаллических соединений меньше в системе серебро — ртуть, чем в двух других системах; 5) во всех указанных системах соединения компонентов разлагаются ниже температуры плавления этих соединений, в связи с чем кривая растворимости металлов в ртути разделяется на уровне перитектических превращений на несколько ветвей; 6) все химические соединения в этих трех системах образуются с весьма малыми термическими эффектами.

*Система золото — ртуть*¹. Диаграмма состояния этой системы показана на рис. 4. Ртуть образует с золотом три соединения: AuHg_2 (фаза δ), Au_2Hg (фаза γ) и Au_3Hg (фаза β) и твердый раствор ртути в золоте максимальной концентрации 16,7% (атомн.) Hg (фаза α).

Растворимость золота в ртути при обыкновенных температурах (10—30°) находится в пределах 0,15—0,20%. Эвтектическая точка (вследствие столь малой растворимости золота) лежит вблизи ординаты чистой ртути, и температура плавления эвтектики почти совпадает с температурой плавления чистой ртути.

Соединение с максимальным содержанием ртути AuHg_2 существует до верхнего температурного предела (310°). Выше этой температуры происходит разложение его (ниже температуры плавления) с образованием второго соединения Au_2Hg и жидкой фазы — раствора этого соединения и выделившейся ртути. При

¹ И. Н. П л а к с и н. Известия сектора физ.-хим. анализа АН СССР, т. 10, 1938, 129. Протоколы Русск. физ.-хим. о-ва, Ленинград, 1927.

402° происходит диссоциация второго соединения Au_2Hg с образованием соединения Au_3Hg и жидкой фазы. Последнее соединение образует со своими компонентами фазу β заметной протяженности на диаграмме состояния — от 78,0 до 72,5% Au.

При 420° происходит диссоциация третьего соединения (Au_3Hg) с выделением твердого раствора ртути в золоте (фаза α) и жидкого расплава. Соединение AuHg_2 способно к полиморф-

ным превращениям при 122° и при -36° , обусловленным, вероятно, изменением его кристаллической решетки.

Сопоставляя свойства амальгам золота со способом их обработки на золотоизвлекательных фабриках, отметим следующие особенности, определяющие условия извлечения золота из амальгам.

Амальгамы, полученные на фабриках при съемке с аппаратов, отвечают составу, находящемуся в интервале между чистой ртутью и амальгамой, содержащей 33% Au; следовательно, они представляют собой гетерогенные твердо-жидкие смеси, которые могут быть разделены фильтрацией, где фильтратом будет ртуть. В последней растворено весьма небольшое количество золота (при комнатной температуре 0,15—0,17%). Следовательно, золото из-

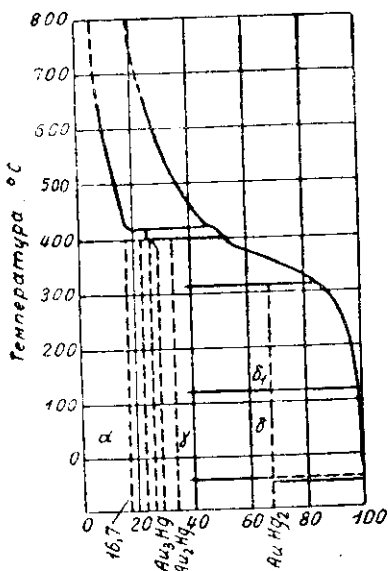


Рис. 4. Диаграмма состояния системы золото — ртуть (по Плаксинну)

влекается в форме твердой фазы, а не в форме раствора. Насыщенный раствор золота в ртути (0,17%) после фильтрации поступает в оборот и не способен больше растворять золото, но способность улавливать золотые частицы у такого раствора, как будет выяснено в дальнейшем, возрастает. Следует заметить, что в ртути, употреблявшейся в процессе амальгамации и отделенной отжимкой, на 1 кг содержится 1,5—2 г золота. При нагревании амальгамы с целью отгонки ртути происходит последовательно разложение соединений, в результате которого образуется твердый раствор ртути в золоте и выделяется свободная ртуть. Следовательно, чтобы избежать образования значительного количества паров ртути, первый период нагревания амальгамы в реторте проводят постепенно, без резкого повышения температуры. После первого периода нагревания температуру по-

вышают быстрее и доводят до 800° . В течение этого периода удаляется ртуть, содержащаяся в золоте в форме твердого раствора. Ввиду высокой упругости паров ртути при нагревании до 800° возможно значительное испарение ее из твердого раствора в золоте при перегонке. Но все же небольшое количество ее, составляющее десятые доли процента, остается и может быть удалено только при расплавлении золота; этот остаток увеличивает сумму потерь в процессе амальгамации.

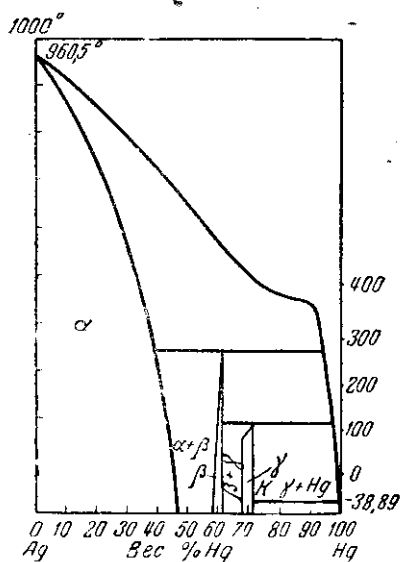


Рис. 5. Диаграмма состояния системы серебро — ртуть (по Мэрфи)

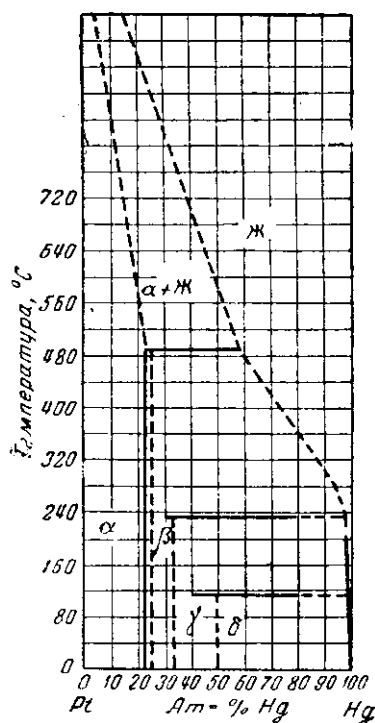


Рис. 6. Диаграмма состояния системы платина — ртуть (по Плаксину и Суворовской)

Система серебро — ртуть¹. Диаграмма состояния этой системы представлена на рис. 5. На ней показаны превращения в пределах от температуры плавления серебра до -50° .

Диаграмма данной системы аналогична диаграмме состояния системы золото — ртуть. Ртуть образует твердый раствор в серебре (α -фазу) с предельной концентрацией в 45% (вес.) Hg при 50° ; растворимость ртути в серебре несколько выше при бо-

¹ А. I. Murphy, The constitution of the alloys of silver and mercury, Journ. of Inst of Metals, 1931, m. 46, № 2, 507.

4 И. Н. Плаксин

лее низких температурах. Серебро образует с ртутью две фазы переменного состава, имеющие на диаграмме весьма ограниченное протяжение: β -фазу, которая содержит 40% Ag и диссоциирует при нагревании до 276° с образованием α -фазы, т. е. твердого раствора и выделением ртути: γ -фазу, содержащую 29—30% Ag и диссоциирующую при 127° с образованием β -фазы и выделением ртути. Химическому соединению, образующему γ -фазу, соответствует формула Ag_3Hg_4 . Свободная ртуть входит в состав гетерогенных полужидких амальгам на протяжении от 0 до 29% Ag.

При прибавлении ртути к серебру непрерывно понижается температура начала затвердевания вплоть до температуры затвердевания ртути ($-38^\circ, 89$).

*Система платина — ртуть*¹. В системе платина—ртуть (рис. 6) в значительной степени повторяются общие свойства двух рассмотренных выше систем. В ней можно констатировать наличие твердого раствора (фаза α) ртути в платине трех интерметаллических соединений (фазы β , γ и δ). Растворимость платины в ртути при обычной температуре (17°) составляет 0,02%, возрастает с повышением температуры и достигает 1,2% (вес.) платины при 172° и 1,7% при 200° . Граница твердого раствора ртути в платине составляет 23% Hg.

Химические соединения $\delta(\text{PtHg})$ и $\gamma(\text{Pt}_2\text{Hg})$ разлагаются при нагревании до температуры 159 и $236^\circ, 5$ с выделением жидкой фазы и образованием соединения с меньшим содержанием ртути. Соединение $\beta(\text{Pt}_3\text{Hg})$ при нагревании до $486^\circ, 1$ дает твердый раствор и соответствующую жидкую фазу.

¹ И. Н. Плаксин и Н. А. Суворовская. ЖФХ, 1941, № 7—8, Известия сект. платины АН СССР, 1945, т. 18.

Глава II

РУДЫ И МИНЕРАЛЫ ЗОЛОТА, СЕРЕБРА И ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

§ 8. Задачи изучения руд как объектов их обработки

В природе золото и платина встречаются в коренных (рудных) и россыпных месторождениях. Поэтому возникли две основные области технологии извлечения этих металлов: переработка руд и обогащение россыпей.

Наряду с такими источниками получения благородных металлов, как их руды, в последнее время все большее значение приобретают свинцово-цинковые и отчасти медные руды. Они являются основным источником для производства серебра и значительным — для извлечения золота. Большую часть платиновых металлов в настоящее время получают из медно-никелевых платиносодержащих руд.

Основным источником золота являются кварцевые жильные месторождения. В первичной зоне, а также в зоне вторичного обогащения этих месторождений кварц имеет в той или иной степени сульфидное оруденение; сравнительно редко встречаются чисто кварцевые жилы. В зоне окисленных руд жильных месторождений кварц имеет оруденение, состоящее из окислов, гидроокисей и карбонатов — преимущественно железа.

Исследование состава и структуры руд и минералов имеет большое значение для разработки теории процессов и изыскания методов обработки руд, особенно при освоении новых видов рудного сырья.

Большое значение для металлургии имеет решение проблем комплексной переработки руд. Для этого требуется установить зависимость методов переработки руд от состава этих руд, структуры и свойств отдельных минералов, образующих руды.

Важной задачей является определение технологических свойств руд на основании сведений об их составе и технологических особенностях минералов. Эта задача имеет особое значение для гидрометаллургии и для обогащения полезных ископаемых, так как на извлечение в указанных процессах влияют технологические свойства минералов, состав и структура руд.

Отечественная и зарубежная наука имеет достижения в области изучения влияния вещественного состава, текстуры и структуры руд на их свойства. В последнее же время перед

наукой встает новая задача — определение технологических свойств минералов не только на основании их химического состава, но и на основании влияния структуры кристаллической решетки на их поверхностные и объемные свойства.

Решение этой задачи дает возможность развиваться новым научным методам исследования по технологическому изучению свойств минерального сырья и, если речь идет о свойствах минералов, — изучению их технологических свойств.

Систематические исследования вещественного состава руд с целью определения их технологических свойств проведены в советское время В. Я. Мостовичем, В. Г. Агеенковым, И. Н. Плаксиным с сотрудниками, К. Ф. Барышевой, И. Н. Масленицким, В. В. Доливо-Добровольским, С. К. Шабариным и другими исследователями¹.

Руды и минералы благородных металлов и геохимические условия их образования в значительной степени изучены отечественными учеными. По минералогии и геохимии этих металлов опубликовано много трудов, к их числу относятся книги В. И. Вернадского, А. Е. Ферсмана, А. Г. Бетехтина, О. Е. Звягинцева и др.

§ 9. Состав и структура минералов самородного и теллуристого золота

Самородное золото в рудах, как правило, встречается в виде металлических зерен, листочков и других включений различной формы и степени дисперсности. За редкими исключениями оно химически не связано с другими элементами, а с некоторыми металлами образует самородные сплавы своеобразного (в большинстве случаев водного) происхождения с неоднородным составом и структурой². Из химических соединений золота в виде минералов встречаются теллуриды, возможно, что иногда встречаются селениды золота³.

Самородное золото за немногими исключениями всегда содержит большее или меньшее количество серебра (до 50%) и меди, а также иногда незначительное количество железа, платины и других металлов.

¹ См. по этим вопросам монографии И. Н. Плаксина (1937 г.), К. Ф. Барышевой (1938 г.) и многочисленные статьи других указанных авторов. В ряде статей И. Н. Масленицкого в трудах института Механобр и Ленинградского горного института изложены основные результаты его исследований.

² «Минералы СССР». Изд. АН СССР под ред. А. Е. Ферсмана; т. I — «Самородные элементы», 1940; т. II — «Сульфиды, сульфосоли, теллуриды и др.», 1940.

³ В. И. Вернадский. История минералов земной коры, изд. АН СССР, 1927, т. I, вып. 2, О. С. Игнатъев, И. Н. Плаксин. Изв. высш. шк., Цветная металлургия, 1958, 1.

Минералы, представляющие самородное золото, существенно отличаются от искусственно приготовленных сплавов золота того же состава своеобразной структурой и неоднородностью, так как они в большинстве случаев образовались в процессе осаждения из водных растворов, а не в процессе затвердевания расплавленного вещества¹.

Изучение состава и структуры природного золота имеет большое значение для процессов его извлечения из руд, а также и для аффинажа шлихового металла.

Состав самородного золота и серебра, а также и других минералов, содержащих самородные металлы, представлен в табл. 2 а.

Среди примесей, входящих в состав самородного золота, довольно редко находят свинец, олово, сурьму и цинк.

Содержание серебра в самородном золоте достигает 50% (обычно от 5 до 30% Ag). В весьма редком минерале — кюстелите содержится 72—90% Ag; в самородном серебре — не больше 1% Au, а в электруме 30—50% Ag.

Как сравнительно мелкие включения золота, которые содержатся в кварцево-сульфидных жилах, образованных гидротермальным путем, так и крупные самородки являются продуктами, образованными в коренном месторождении при выпадении или осаждении из растворов. Таково же в значительной степени первоначальное происхождение золота, перешедшего в состав россыпи в результате аллювиального и делювиального разрушения коренного месторождения.

Микрографическое исследование и определение твердости самородков, произведенные С. Ф. Жемчужным, привели к заключению, что они не выделялись из расплавленной магмы, а образовывались, вероятно, путем кристаллизации из золото-содержащих водных растворов. Одними из возможных растворителей золота являются продукты окисления колчеданов (может быть, сульфат окиси железа). Кроме того, в глубинах земной коры в присутствии перегретой воды и растворенных в ней газов под высоким давлением могли создаться еще более благоприятные условия для растворения золота и серебра.

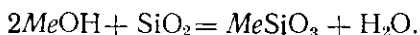
Осаждение золота из природных растворов связано с восстановлением и адсорбцией его коллоидной кремнекислотой. Надо заметить, что последняя не только поглощает коллоидное золото, но и восстанавливает золото, находящееся в форме химических соединений.

Согласно современным данным Огрызло, Звягинцева, Краскопа и других, одним из возможных растворителей золота

¹ С. Ф. Жемчужный. Известия Ин-та физ.-хим. анал. АН СССР, 1922, т. II, вып. I.

(в условиях образования гидротермальных месторождений) являются гидросульфиды щелочных металлов.

Гидросульфиды образуются при высокой температуре в результате действия воды на сульфиды. В присутствии кремнекислоты это может происходить по следующим реакциям:



Гидросульфид при температуре выше 50° довольно хорошо растворяет золото¹, при понижении температуры растворов оно выделяется (в большинстве случаев одновременно с сульфидами и кремнекислотой). Образующееся коллоидное золото адсорбируется сульфидными минералами и кремнекислотой. Особенно энергично осаждает золото из коллоидных растворов пирит, а также галенит, халькопирит и арсенопирит.

Из растворов NaAuCl_4 золото восстанавливается до металлического состояния под действием ионов закисного железа, кремнекислоты, сульфидов, графита и угля.

Самородное золото россыпей в большинстве случаев более высокопробно, чем золото коренных месторождений. Возможно, что это зависит от методов извлечения. В то время как золото из россыпей извлекается промывкой, без изменения его состава, при извлечении рудного золота его состав изменяется, оно загрязняется в процессах цианирования, амальгамации, хлоринации и иногда плавки.

При извлечении россыпного золота не исключена возможность повышения его пробы, вследствие выщелачивания некоторых примесей циркулирующими водами и даже перекристаллизации золота со вторичным выпадением его из растворов на поверхность новых центров кристаллизации.

Исследование самородков золота, найденных в россыпях, показывает, что хотя не исключена возможность образования этих самородков в самой россыпи, но все-таки основным местом образования самородков следует считать коренные месторождения.

Самородным золотом особого вида являются вкрапления его в породах магматических месторождений, образовавшихся при затвердевании магмы. Золото в них находится в виде весьма мелких зерен, состав которых почти не изучен.

Кроме широко распространенного в природе серебристого золота, в некоторых месторождениях встречается медистое золото.

¹ См. по этому вопросу работы Огрызло и Краускопа, указанные на стр. 36, а также О. Е. Звягинцева, *Геохимия золота*. Металлургиздат, 1941.

Состав самородного золота довольно значительно колеблется не только в пределах одного месторождения, но даже в пределах одной пробы и одного куска руды. Это является одной из причин того, что часть золота извлекается при обработке руды, а часть его теряется с хвостами (гидрометаллургического или флотационного процесса). На рис. 7 показано, как колеблется состав частиц золота, выделенных из продуктов обработки руды Кочкарского месторождения.

Характерной особенностью самородного золота (как крупных самородков, так и мелких частиц рудного золота) является зональность структуры, приводящая к неравномерному распределению элементов в различных частях золотины или самородка.

Зональность состава частиц золота показана на рис. 8.

По этим диаграммам видно, что внутренняя часть золотины обогащена серебром, платиной, в некоторых случаях — медью, а внешняя часть — железом. Поверхность самородных частиц благородных металлов в ряде случаев покрыта пленками окислов, затрудняющими процесс извлечения золота. Пример аргентитовой оболочки показан на рис. 9, представляющей микрофотографию золотины, выделенной из полиметаллической руды¹.

По данным работ последнего времени (Плаксин, Цукерман, Шабарин, Ивановский, Савари, Романов и др.), покровные образования на рудном золоте встречаются довольно часто². Некоторые из них представлены, как выше указано, довольно плотными оболочками значительной толщины и могут состоять из аргентита, кераргирита, арсенопирита, галенита, окислов железа. Наряду с этим встречаются тонкие пленки толщиной в сотни ангстремов.

Покровные образования как природные, так и возникшие вследствие производственных процессов могут быть классифицированы следующим образом:

I. Минеральные оболочки: 1) образованные сульфидными минералами (арсенопирит, галенит), с которыми золото связано генетически; 2) плотные оболочки окислов железа, затрудняющие распознавание золота; 3) черные оболочки из аргентита; 4) оболочки из породы, впрессованной при измельчении руды.

II. Природные пленки: 1) цветные налеты на золоте; 2) темные пленки окислов.

III. Пленки, возникшие при обработке руды: 1) образовав-

¹ И. Н. П л а к с и н. Известия АН СССР. ОТН, 1943, № 10—11.

² С. К. Ш а б а р и н. Юбил. сборн. научн. труд. Минцветметзолото, Металлургиздат, 1950, стр. 36.

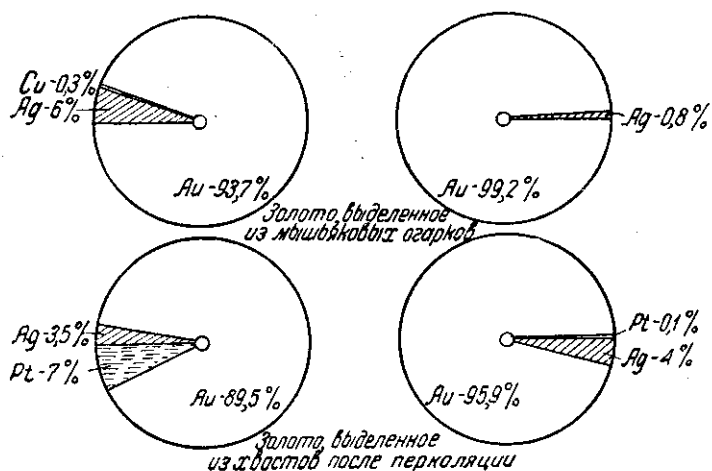


Рис. 7. Состав частиц золота, выделенных из продуктов обработки кочкарской руды

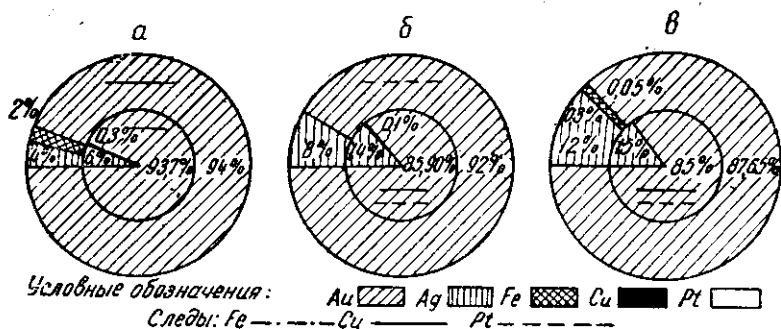


Рис. 8. Зональность состава частиц золота:
 а — без обработки; б — после обработки 0,05%-ным раствором H_2SO_4 ; в — золоти́на из хвостов после амальгамации шлихов в нейтральном растворе без обработки раствором H_2SO_4

шиеся при обжиге; 2) возникшие при действии реагентов (известь, флотационные реагенты и др.).

Частицы золота, покрытые пленками или оболочками (в «рубашке») и остающиеся в отходах амальгамации, флотации и цианирования, могут быть классифицированы (по Хеду) следующим образом:

1) частицы, поверхность которых покрыта пленкой окиси железа;



Рис. 9. Оболочка толщиной в 3 м. на золоте из продукта обработки ленинградской руды. $\times 800$

2) частицы, поверхность которых покрыта слоем впрессованных мелких частиц руды;

3) золотины, затемнение поверхности которых сравнительно невелико и может быть установлено при сравнении с чистой поверхностью золота;

4) частицы с весьма слабо затемненной поверхностью, которая выделяется только при сравнении с исключительно чистой поверхностью золотинок; такие частицы составляют большую часть золотинок в руде, а в хвосты переходят в относительно меньшем количестве.

Теллуриды золота являются почти единственным (если не считать селенидов) химическим соединением золота, встречающимся в рудах и имеющим промышленное значение. Эти соединения золота встречаются как в виде самостоятельного минерала — калаверита AuTe_2 (с небольшой примесью теллурида серебра, образующей изоморфную смесь), так и в

виде изоморфной смеси с теллуридами серебра (сильванит и др.) или свинца (нагиагит). Наряду с этим встречается самостоятельный теллурид серебра — гессит Ag_2Te .

Следует заметить, что далеко не все золото, содержащееся в теллуристых рудах, представляет собой соединение золота с теллуром.

В природных теллуридах золота нет постоянства состава и полного соответствия определенным химическим формулам. Отклонение их состава от известных соединений весьма значительно даже в случае наиболее чистых образцов.

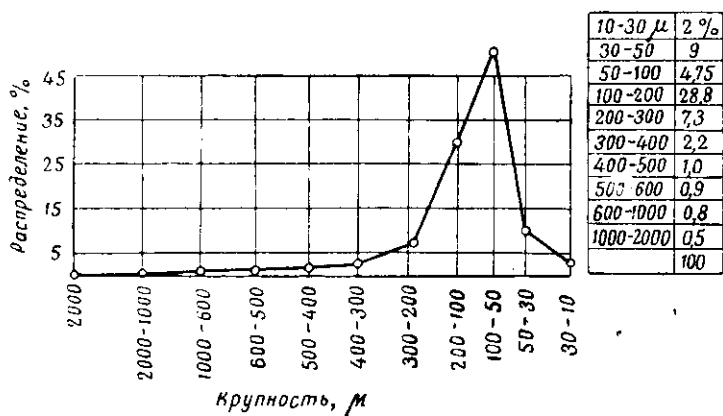


Рис. 10. Кривая распределения числа частиц золота, содержащегося в золото-баритовой руде зоны окисления

Встречаются образцы самородного золота, находящиеся в непосредственном контакте с теллуридами, а также золотая инкрустация, имеющая вид пленки на поверхности кристалла теллурида. В месторождениях теллуридов встречаются зерна металлического золота, окруженные оболочкой теллурида и вкрапленные в пирротин.

Форма нахождения благородных металлов в рудах определяет условия их извлечения. Она характеризуется: 1) размером минеральных зерен; 2) геометрической формой; 3) составом; 4) структурой и 5) ассоциацией с рудообразующими минералами.

Основное условие, определяющее извлечение при любом процессе обработки руды, — величина частиц.

Большое число вкраплений самородных минералов золота и серебра в руде обычно представлено мелкими зернами. На рис. 10 приведена обобщенная кривая, построенная на основа-

нии изучения размера вкраплений золота в руде¹. По этой кривой, изображающей зависимость числа частиц от их размера, легко видны особенности распределения частиц по крупности. Наибольшее число золотых частиц относится к области микроскопической видимости. В среднем можно считать, что около 75% от числа вкраплений золота находится в пределах 100—0,1 μ . В мелкой фракции микроскопической области содержится относительно небольшое число частиц. В большинстве случаев частицы размером меньше 10 μ составляют не более 20% общего числа вкраплений золота.

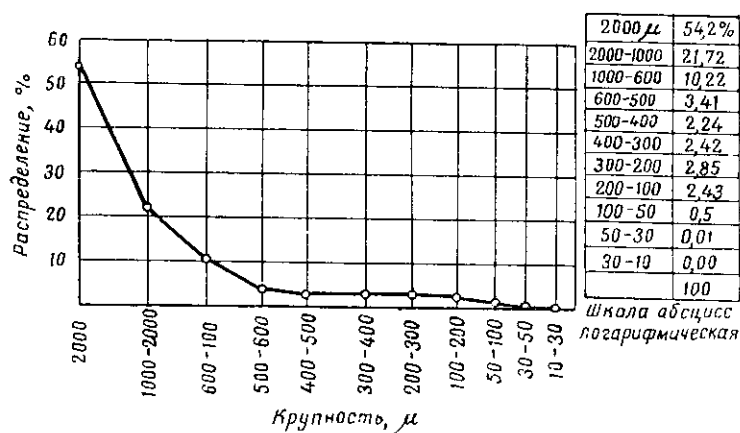


Рис. 11. Распределение частиц золота по весу в золото-баритовой руде в зависимости от их крупности

В отличие от этого способа изображения кривой распределения минеральных зерен по крупности возможен способ изображения по весовому количеству частиц (в зависимости от их крупности).

Для той же кварцево-баритовой руды на рис. 11 в логарифмическом масштабе показано распределение зерен золота по весу в зависимости от их крупности.

Для характеристики распределения золота по крупности рассмотрим в качестве примера одну из золотосодержащих руд. Размер золотинок в ней колеблется в широких пределах: от десятых долей микрона до 150 μ , а иногда и выше.

Подсчет количества золота различных классов крупности показывает, что значительное количество металла содержится в наиболее крупных зернах (с поперечником 100—

¹ Такие кривые строил канадский исследователь Хейкок.

150 μ). Из практики обработки этой руды известно наличие зерен золота размером в 55 μ и больше. В микроскопической области установлено преобладание золота размером 50—80 μ . Это указывает на преобладание более крупной фракции микроскопического золота и на сдвиг максимума кривых гранулометрического распределения золота в направлении к наибольшему пределу, характеризующему распределение золота в рудах.

Таким образом, при наличии в руде значительного количества довольно крупного золота большее число частиц его, как и обычно в рудах, находится в пределах микроскопической видимости. Наибольшее количество встреченных металлических вкраплений имеют размеры от 3 до 5 μ . Это обстоятельство интересно тем, что данная часть металла с трудом освобождается от связи с сульфидными минералами¹.

Значение размера частиц золота для гравитационного обогащения и амальгамации обратное тому, какое они имеют для цианирования, флотации и хлоринации. Крупная фракция при цианировании может вызвать такое же недоизвлечение, что и мелкое золото в гравитационных процессах и амальгамации. Выделение крупного золота перед цианированием так же существенно, как и извлечение мелкого золота в дополнение к гравитационному обогащению или амальгамации.

Геометрическая форма частиц золота (рис. 12) довольно разнообразна. По этому признаку золотины могут быть подразделены на две группы: 1) недеформированные (характерно для первичной формы золота в руде) и 2) деформированные в процессе измельчения, выделяемые из продуктов обработки руды.

При флотации легче извлекаются листочкообразные и пластинчатые частицы, они же быстрее растворяются при выщелачивании. В гравитационных процессах обогащения и при амальгамации эти частицы труднее извлечь, чем сфероидальные и др.

В хвостах флотации встречаются преимущественно частицы округлой формы. Сравнение распределения частиц золота между сливом классификатора и песками, возвращающимися в мельницу, показывает наличие в сливе преимущественно частиц, близких по форме к частицам флотационного концентрата, а в циркуляционной нагрузке — более округлых и однородных по размерам.

При деформации золотины мелкие остроугольные частицы рудных минералов часто впрессовываются в поверхность относительно более мягкого металла, отчего понижаются флотируемость и извлечение при амальгамации.

¹ См. И. Н. П л а к с и н, Известия АН СССР, ОТН, 1943, № 9—10, И. Н. М а с л е н и к и й, Труды совещания по обогащению полезных ископаемых. Горно-топлив. изд., 1940.

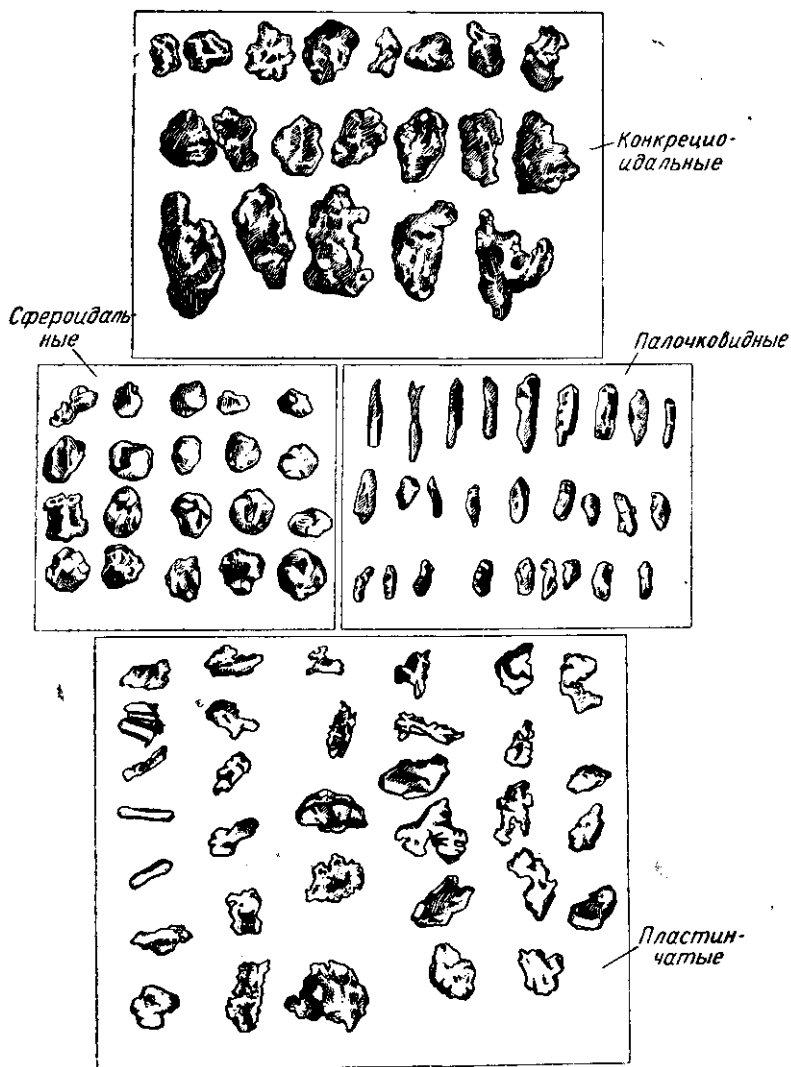


Рис. 12. Основные формы недеформированных золотых частиц

§ 10. Минералы серебра

Подобно золоту, серебро встречается в самородном виде, но чаще в виде минералов серебра, представляющих собой химические соединения.

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

В отличие от золота самородное серебро с поверхности подвергается довольно значительным видоизменениям. Под влиянием света и окислителей оно нередко покрывается тонкой черной пленкой, состоящей из окиси и гидрата окиси серебра или из дисперсного металлического серебра, образующегося при распаде химических соединений. Иногда эта пленка весьма тонкая и придает серебру желтоватый, золотистый оттенок.

Из числа минералов серебра — химических соединений — нужно отметить следующие: 1) роговое серебро или кераргирит AgCl — встречается в окисленных рудах и легко поддается извлечению цианированием и амальгамацией; 2) серебряный блеск или аргентит Ag_2S — встречается в сульфидных рудах и поддается извлечению цианированием при соблюдении специальных условий; 3) ряд сульфидных минералов: стефанит $5\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$, пираргирит $3\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$, прустит $3\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$ и дискразит Ag_3Sb_2 образующих значительные рудные месторождения, серебро которых с трудом поддается извлечению цианированием; 4) полибазит $9(\text{Ag}_2, \text{Cu})\text{S} \cdot (\text{Sb}, \text{As})_2\text{S}_3$ и серебросодержащие разновидности тетраэдрита $3(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ (фрейбергит, аргентотеннантит) — не поддаются непосредственному цианированию (без обжига); 5) аргентоярозит $\text{AgFe}_3(\text{OH})_6 \cdot (\text{SO}_4)_2$ — 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.

§ 11. Минералы платины и некоторых платиноидов

Из минералов, относящихся к группе самородной платины, наиболее распространена ферроплатина, разновидностью которой является поликсен с более низким содержанием железа (5—11%) и более высоким содержанием платины (80—88%), а также палладистая платина.

Содержание платиновых металлов в ферроплатине обычно 80—82%; содержание железа — около 12—13%, но достигает 16—17% и больше (до 20%).

Ферроплатина и поликсен встречаются в дунитовых месторождениях, образованных ультраосновными породами (Уральские и Южно-Африканские месторождения коренной платины).

Платиновые минералы ассоциируются обычно с такими сульфидными минералами, как пирротин, пентландит и халькопирит (рис. 13 и 14). Совместно с палладистой платиной в

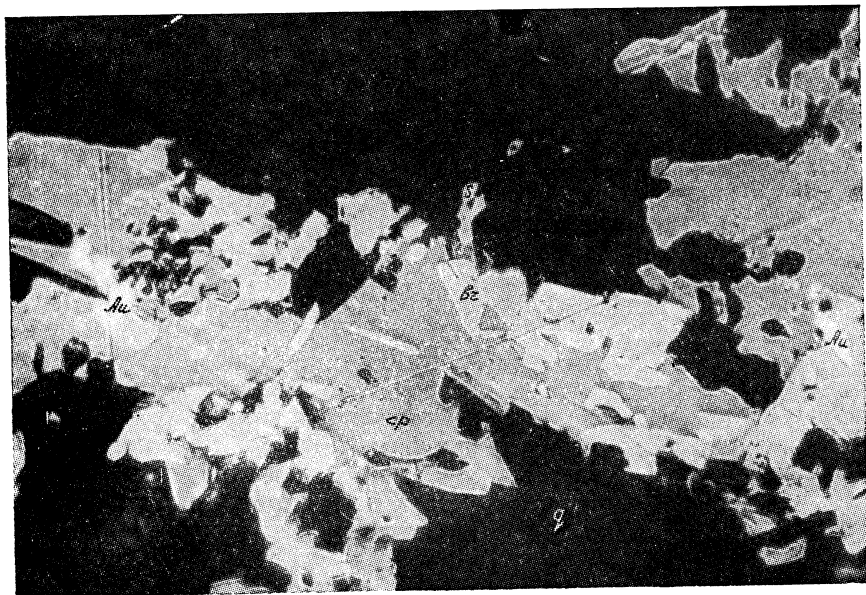


Рис. 13. Ассоциация брэггита, сперрилита, золота, халькопирита с пирротин, пирротин в такситовом габбродиабазе. $\times 400$:

Au — золото; *br* — брэггит; *S* — сперрилит; *q* — прозрачные минералы;
cp — халькопирит

месторождениях встречаются сульфидные и мышьяковистые соединения платиновых металлов: сперрилит $PtAs_2$, куперит PtS , брэггит $(Pt, Pd, Ni)S$ и стибнопалладинит Pd_3Sb .

Палладистая платина и перечисленные минералы в промышленном количестве встречаются в таких основных породах, как габбро, нориты и базальты.

Иногда встречаются минералы платины, содержащие, кроме железа, и другие неблагородные металлы. Так, например, купроплатина содержит от 5 до 13% Cu и 13—17% Fe ; никелистая платина содержит около 3% Ni и 13,6% Fe .

К числу окислов относится окись палладия PdO — палладит. Он образуется в результате окисления палладия и палладистой платины и встречается в виде бурой охристой массы.

Минералы группы осмия — рутения в меньшей степени распространены в месторождениях, чем минералы группы самородной платины. Более всех распространены осмистый иридий (невьянскит) и иридий осмий (сысертскит).

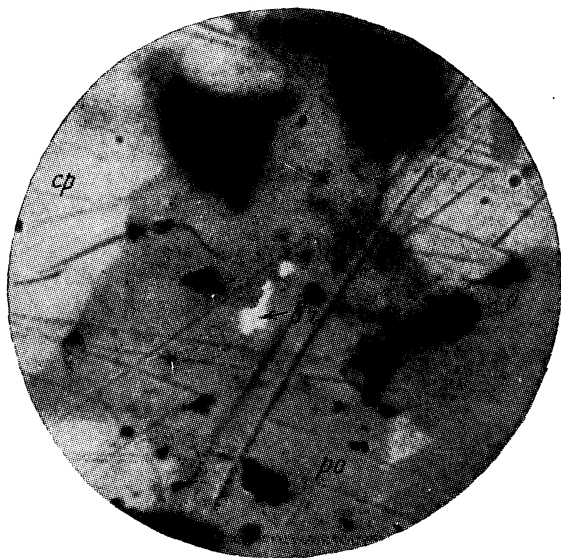


Рис. 14. Зерно брэггита на фоне палладийсодержащего пирротина в сростке с халькопиритом с вкраплениями (черные) габбродиабазы ($\times 1750$, вторичное увеличение):

брэггит (*br*) на контакте пирротина (*po*) с халькопиритом (*cp*)

Осмистый иридий — весьма твердый минерал, содержащий 47—77% Ir ; 20—45% Os ; от следов до 0,5% Ru ; от следов до 7,7% Pd и от следов до 5,5% Pt .

Как следует из обзора платиновых минералов, платина в природе обычно встречается в виде самородного сплава с другими металлами. Этот сплав встречается в форме весьма мелких вкраплений, имеющих вид развитых кристаллов, конкрециоподобных, пластинчатых или других зерен (рис. 15). Иногда платина встречается в виде самородков неправильной формы и еще реже — в виде небольших кубических кристаллов. В некоторых случаях зерна платины бывают покрыты пленкой окис-

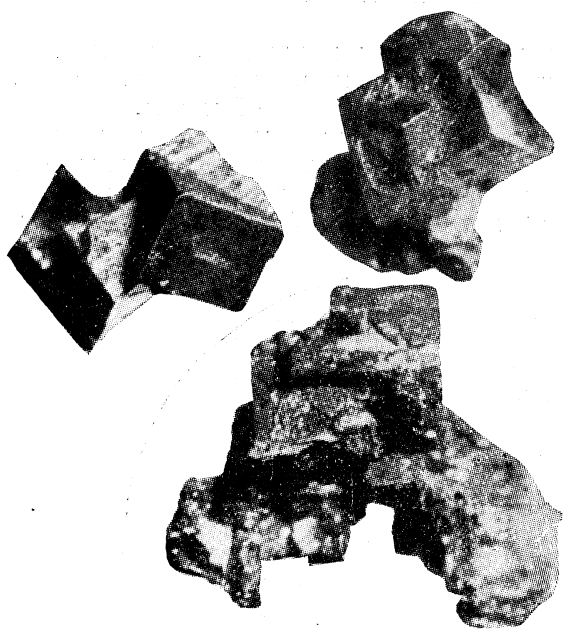


Рис. 15. Зерно ферроплатины и кристаллы бреггита из шлихового концентрата, полученного при обогащении медно-никелевой платиносодержащей руды. $\times 20$

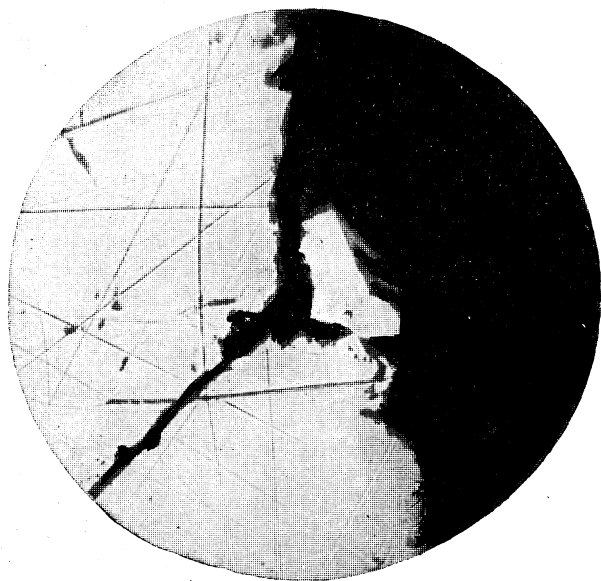


Рис. 16. Зерно ферроплатины в медно-никелевой руде; граница пирротина и габбро-диабазы. $\times 275$

лов железа, которая может оказаться магнитной. Основная причина магнитности платины — присутствие в ней железа. Особенно сильно магнитна ферроплатина, содержащая до 20% Fe.

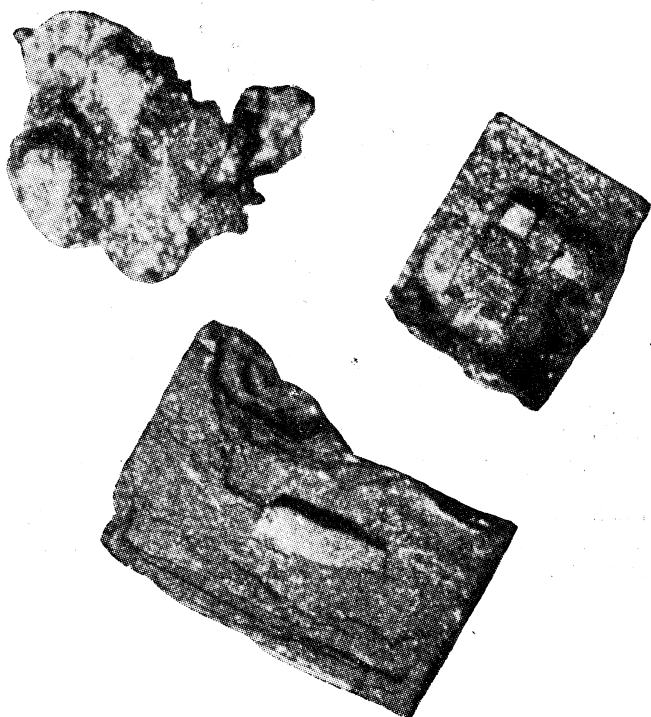


Рис. 17. Агрегаты кристаллов брэггита (с примазками золота) из шлихового концентрата медно-никелевой руды. $\times 32$

В медноникелевых сульфидных рудах зерна платины встречаются в виде четко образованных многогранников (рис. 16). Кроме того, платина находится в них в виде брэггита, куперита и иногда сперрилита (рис. 17). В этих месторождениях платина бывает также вкраплена в породы, образующие нерудную часть. Палладий встречается в виде твердого раствора в сульфидных минералах (например, в пентландите) и отчасти в виде бреггита и стибиопалладинита.

На рис. 18 показано распределение платины в медно-никелевой платиносодержащей руде по весу частиц в зависимости

от их крупности. Кривая 2 показывает, что максимальное весовое количество платины в этих рудах связано с весьма тонкими

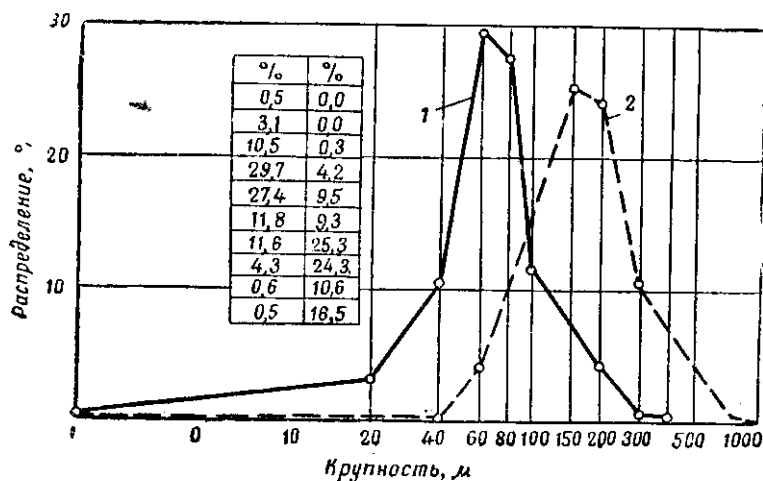


Рис. 18. Распределение свободных выделений платиновых минералов по весу частиц в медно-никелевых рудах

вкраплениями платиновых частиц в сульфидную руду. Кривая 1 показывает максимум весового количества частиц, относящихся к области микроскопической видимости.

Глава III

ПОДГОТОВКА РУД И КОНЦЕНТРАТОВ К ИЗВЛЕЧЕНИЮ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

§ 12. Основные виды гидрометаллургических и подготовительных процессов и операций

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

1. Подготовительные операции механической обработки руды: дробление, измельчение, классификация, сгущение. Задачей их является полное или частичное раскрытие зерен минералов, содержащих извлекаемый компонент, и приведение руды в состояние, удобное для выщелачивания.

2. Подготовительные операции, изменяющие химический состав руды для подготовки ее к дальнейшему выщелачиванию: 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.

3. 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 обезвоживания и промывки в сгустителях, на фильтрах и в других аппаратах).

4. Подготовка растворов к дальнейшему осаждению из них металлов может состоять в отделении взвешенных частиц (осветление) или может включать ряд химических операций, состоящих в удалении примесей, вредных для последующего осаждения.

5. 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, осаждение в виде нерастворимого соединения, восстановление неметаллами.

6. Переработка осадка от предшествующих 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).

Некоторые из них, например, гравитационное обогащение, являются в металлургии благородных металлов в большинстве случаев обязательными для выделения крупных частиц металла.

7. Гравитационное обогащение или амальгамация для выделения металла в виде относительно крупных частиц перед выщелачиванием или перед флотацией, если она предшествует первому.

В промышленных условиях основные гидрометаллургические способы выщелачивания следующие: 1) совместное перемешивание с раствором всех классов измельченной руды в специальных чанах; 2) раздельная обработка более крупных классов руды, называемых песками, в чанах с фильтрующим днищем просачиванием растворов (перколяция) через песок или измельченную кусковую руду; более мелкие классы, не поддающиеся просачиванию (ил или шламы), обрабатываются отдельно перемешиванием.

Иногда шламы смешивают с песком или с дробленой рудой и выщелачивают просачиванием; в этом последнем случае выщелачивание называется прямым (или полным) процессом просачивания через неклассифицированный материал. Ввиду того, что от свойства шламов (особенно их коллоидной части — ила) и песков зависит выбор метода гидрометаллургической обработки, следует дать точное определение этим терминам и выяснить физическую и минералогическую характеристику того и другого материала.

Шламы — более мелкая часть измельченной руды — могут быть подразделены на первичные (ил) и вторичные.

Первичные шламы образуются в месторождении и являются начальной составной частью руды. Они — продукты каолинизации полевошпатовых горных пород, поэтому содержат значительное количество каолина $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Содержание такого глинистого вещества в некоторых обрабатываемых рудах доходит до 35%. В чисто кварцевых рудах содержание первичного ила ничтожно.

Другой частью первичного ила является охра $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, образующаяся в результате процесса окисления сульфидных минералов или других процессов.

Ил (или коллоидная часть шламов) представляет собой совокупность наиболее мелких классов измельченной руды. Обычно к ним относят фракцию, содержащую частицы меньше 50 μ . Ил нельзя подвергать гидрометаллургической обработке перколяцией; присутствие ила в смеси с песком понижает скорость просачивания раствора при выщелачивании последнего.

Зернистая часть шламов (вторичный ил) образуется преимущественно в результате истирающего действия дробильно-измельчительных машин и состоит из весьма тонко измельченных частиц руды.

В первое время применения гидрометаллургических процессов методы извлечения ценных составляющих из ила не были известны, поэтому применяли только выщелачивание просачиванием и стремились снижать выходы ила.

Первые попытки выщелачивать ил относятся к 1894 г., когда были построены установки для цианирования отвалов (измельченной руды, прошедшей амальгамацию). Цианирование ила было значительно сложнее, так как отсутствовали достаточно разработанные аппараты для выщелачивания и обезвоживания, а также удовлетворительные методы осаждения золота из цианистых растворов низкой концентрации. Первоначально обработку измельченной руды интенсивным перемешиванием применяли как дорогую по неизбежности только к илу, поэтому она называется иловым процессом. В дальнейшем богатые руды и концентраты стали измельчать до 0,1 или до 0,074 мм и обрабатывать уже только этим процессом, получившим название полного илового. Постепенно термин «полный иловый процесс» потерял свой первоначальный смысл, так как взмучиванием стали обрабатывать более крупные классы руды.

В настоящее время взмучиванием иногда обрабатывают руду (в случае малого содержания ила и высокой плотности пульпы) при такой крупности, как 0,35 мм.

§ 13. Видоизменение минералов в подготовительных операциях механической обработки (раскрытие минералов, изменение крупности)

Раскрытие минералов и получение продуктов определенной крупности является основной задачей подготовки руды к гидрометаллургической обработке, а также к процессам обогащения.

Частицы раздробленной руды могут состоять из одного минерала, называясь в этом случае свободными, а также из двух или большего числа минералов, называясь в этом случае сростками.

Таким образом, основной задачей измельчения руды является разрушение связи между зернами минералов, образующих сростки.

Зерном следует называть вкрапления минерала в руде. Частицами называют минералы, освобожденные в результате измельчения. Соответственно этому размер частиц извлекаемого минерала в измельченной руде обычно меньше, чем размер зерен, характеризующих вкрапления минерала, так как большая часть из них является осколками.

Степень раскрытия зерен минерала измеряется отношением веса свободных частиц минерала к общему весу минерала в руде. Степенью вкрапленности следует называть отношение количества минерала, находящегося в сростках, к общему его содержанию в руде.

Полное раскрытие минералов довольно трудно даже в обычных условиях обогащения руд; в то же время неполно обнаженные минералы не поддаются полному разделению механическим обогащением.

Ввиду трудностей, которые создаются при выполнении гидрометаллургических и обогатительных процессов, целесообразно комбинировать процесс. Комбинированные процессы часто встречаются в металлургии благородных металлов.

При флотационном обогащении раскрытие минералов, обеспечивающее возможность применения этих процессов, составляет около 75%. Дополнительное доизмельчение дает возможность довести освобождение минералов от связи с породой или с другими минералами до 90% и выше. С хвостами после обогащения теряется, как правило, более мелкая фракция извлекаемых минералов, поэтому в хвостах частицы обычно раскрыты в большей степени, чем в концентратах.

Даже в процессах обогащения (в случае обработки руд более дешевых металлов) раскрытие не доводят до конца и ограничиваются разделением богатых и бедных сростков. Так, например, после флотации руды дополнительное извлечение из сростков достигается гидрометаллургической обработкой хвостов флотации.

С другой стороны, крупные зерна некоторых минералов медленно растворяются при выщелачивании, но весьма хорошо извлекаются гравитационным обогащением. В этом случае нет необходимости производить тонкое измельчение минералов совместно с большой массой остальной части руды. Крупные вкрапления успешно извлекают механическим обогащением перед выщелачиванием.

Разнообразные сочетания флотации с гидрометаллургической обработкой делают необходимым в ряде случаев сочетать при подготовке руды требования гидрометаллургического и флотационного процессов.

Дробление и измельчение руды приводят к отделению различных минералов. Хрупкость самих минералов существенно влияет на разобщение их частиц от взаимной связи.

На основании довольно простых вычислений¹ можно математически показать следующие особенности, характеризующие разделение минералов.

Минерал, присутствующий в руде в небольшом количестве, может быть раскрыт только в том случае, если частицы его в измельченной руде меньше, чем первоначальные зерна.

При весьма различном содержании двух минералов в руде тот из них, который преобладает, может быть в значительной степени раскрыт, даже если крупность частиц минерала превышает крупность его зерна. Следует отметить, что минерал, присутствующий в избытке, находится в более раскрытом состоянии, чем присутствующий в подчиненном количестве.

Приблизительно можно принять, что в наилучших условиях при уменьшении крупности в два раза раскрытие увеличивается на 20%.

При выщелачивании в отличие от флотации и других методов обогащения достаточно иметь частичное раскрытие минералов, которое можно было бы скорее назвать частичным обнажением или вскрытием минералов. Сростки при обогащении свидетельствуют о недостаточном измельчении, а при выщелачивании они не препятствуют растворению, если зерно обнажено хотя бы с одной стороны.

Оптимальную крупность измельченной руды, обеспечивающую наивыгоднейшую степень раскрытия, находят экспериментально на основании опытов выщелачивания руды при различной крупности. При этом в первую очередь определяют при различной крупности помола следующие факторы: 1) извлечение металла из руды; 2) расход реагентов; 3) затраты на дополнительное измельчение при доведении руды до данной крупности.

Полезным дополнением к такого рода испытаниям является микроскопическое исследование руды и продуктов обогащения и фиксирование ценного компонента по классам.

Особенности формы благородных металлов в измельченной руде должны быть обязательно учтены при установлении стадийности измельчения руды и извлечения металла из продуктов различной крупности. Более крупная часть хорошо извлекается в первой или в первой и второй стадиях измельчения, если в цикл мельница — классификатор введены отсадочные машины, гидравлические ловушки или ловушки с восходящей струей воды, заделанные в дно одноячейковой флотационной машины.

¹ Годэ н, Основы обогащения полезных ископаемых, Металлургиздат, 1946, стр. 81.

Кроме того, после первой стадии измельчения иногда целесообразно установить на сливе классификатора шлюзы с ворсистым покровом. Такие же предосторожности целесообразно во избежание перемельчения применять для выделения сульфидов, которые перерабатываются в отдельном цикле после выделения их гравитационным и флотационным обогащением.

Наряду с целесообразностью выделения более крупной фракции после первых стадий измельчения необходимо учитывать, что в некоторых случаях достаточное для гидрометаллургической переработки раскрытие минералов (золото в сульфидах, теллуриды и т. д.) достигается после измельчения перерабатываемого материала, например сульфидов, тоньше зерна 40 μ . Иногда механических средств¹ раскрытия оказывается недостаточно и приходится прибегать к окислительному обжигу. Возможно также применение предварительного окисления сульфидов в атмосфере кислорода в автоклаве при температуре около 90° и давлении кислорода около 7 ат (по данным Плаксина и Синельниковой)².

¹ Не исключена возможность того, что по мере усовершенствования аппаратуры для этой цели окажутся применимыми мельницы вибрационного помола.

² В других случаях автоклавного окисления сульфидов в щелочном (аммиачном) растворе (при одновременном растворении золота) можно применять и более высокие температуры (80—180°), и более высокое давление кислорода или воздуха (1—20 ат). См. стр. 317—319.

Глава IV

СПЕЦИАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ГРАВИТАЦИОННОГО ОБОГАЩЕНИЯ

§ 14. Извлечение благородных металлов гравитационным обогащением. Применение шлюзов для улавливания золота и платины

Для извлечения крупного золота перед цианированием и флотацией 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.

Извлечение благородных металлов и их спутников из песков россыпных месторождений основано преимущественно на применении различных методов гравитационного обогащения.

В современной практике извлечения золота и платины из руд коренных месторождений чаще всего применяют следующие агрегаты для гравитационного обогащения: 1) шлюзы с мягкими, т. е. матерчатыми (ворсистыми) или резиновыми, покровами; 2) шлюзы с трафаретами или рифленые; 3) качающиеся столы; 4) гидравлические ловушки; 5) отсадочные машины.

Шлюзы с трафаретами, работающие при глубоком наполнении, и отсадочные машины также широко распространены для извлечения золота и платины из россыпей.

Получили распространение, особенно на предприятиях малого масштаба, фабрики для обработки золотых и платиновых руд, называемые амальгамационно-концентрационными.

Шлюзы с мягкими покровами из ворсистой или рифленой материи или из рифленой резины стали применяться для извлечения золота и платины в течение последних 35 лет (1918 г.).

В настоящее время шлюзы с тканевыми покровами применяются на многих советских золотоизвлекательных фабриках и заводах.

§ 15. Теория извлечения золота, платины и других тяжелых минералов на поверхности шлюзов

Принцип действия шлюзов основан на разнице скоростей движения различных минеральных зерен в струе воды, текущей по наклонной плоскости. При этом весьма важными факторами, определяющими результаты извлечения, являются: 1) различная скорость падения в воде минеральных зерен, отличающихся по удельному весу и по размерам; 2) расслоение материала, происходящее в струе воды; 3) трение движущихся частиц о поверхность шлюза; 4) давление струи воды на поверхность минеральных зерен, приводящее к смыванию некоторых частиц.

Скорость движения воды, необходимая для уноса различного материала с поверхности шлюза, составляет: для тонкой глины 0,08 м/сек; для мелкого песка 0,15 м/сек; для песка с частицами до 1,6 мм — 0,20 м/сек.

Распределение скоростей по глубине водного потока, движущегося по ровной поверхности (при ламинарном движении), можно представить кривой, изображенной на рис. 19,б. Это распределение скоростей является результатом внутреннего трения слоев жидкости и показывает значительное падение скоростей в слоях, прилегающих к рабочей поверхности шлюза. Непосредственно у самой поверхности вследствие прилипания жидкости скорость движения жидкости равна нулю, но уже на небольшом расстоянии от поверхности шлюза эта скорость достигает довольно значительной величины. При дальнейшем удалении от поверхности скорость возрастает значительно медленнее.

Скорость движения жидкости¹ в различных слоях, исходя из представления о ламинарном движении, может быть найдена (рис. 19,а) из следующего выражения (в системе CGS):

$$v' = \frac{\Delta' \cdot g \cdot \sin \alpha}{2\mu} (2\theta - y) y,$$

где y — высота слоя от поверхности стола (по нормали);

v' — скорость движения жидкости;

Δ' — удельный вес жидкости;

θ — толщина слоя жидкости;

α — угол, образованный поверхностью шлюза с горизонталью;

μ — вязкость жидкости.

¹ Максимальная конечная скорость, которая достигается только после того, как слой начинает двигаться равномерно, без ускорения.

Объем жидкости W , протекающей по шлюзу в течение 1 сек., можно определить, исходя из формулы вычисления элементарного объема (выраженного в см^3) при ширине 1 см и толщине dy :

$$dW = v' \cdot dy = \frac{\Delta' \cdot g \cdot \sin \alpha}{2\mu} (2\theta - y) \cdot y \cdot dy.$$

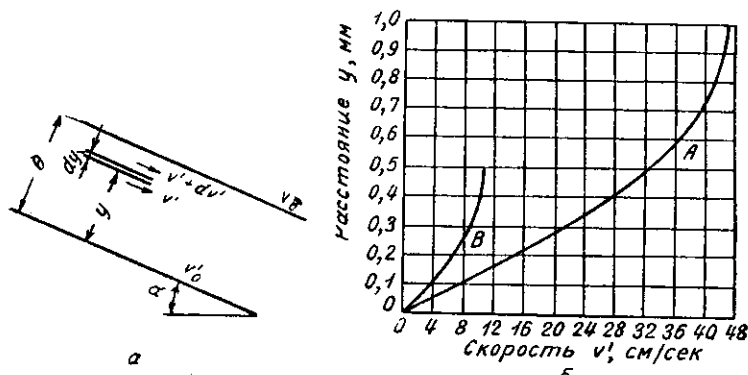


Рис. 19. Скорость движения различных слоев жидкости по наклонной плоскости:

a — скорость движения (на расстоянии y от поверхности шлюза) в поперечном сечении (толщиной θ водного потока, текущего по наклонной плоскости при ламинарном режиме; b — скорость на различной глубине двух слоев воды при $\alpha = 5^\circ$ и $t = 20^\circ$:
 A — при толщине слоя $\theta = 1$ мм; B — при толщине слоя $\theta = 0,5$ мм (по А. М. Годэну)

Интегрируя это уравнение в пределах от 0 до θ , находим объем жидкости, протекающей в 1 сек. через сечение слоя текущей воды в 1 см ширины и при глубине, равной θ :

$$W = \frac{\Delta' \cdot g \cdot \sin \alpha}{3\mu} \cdot \theta^3,$$

откуда толщина слоя жидкости, текущей по наклонной поверхности:

$$\theta = \left[\frac{3\mu \cdot W}{\Delta' \cdot g \cdot \sin \alpha} \right]^{1/3}.$$

Это выражение показывает, что глубина слоя жидкости, текущей по наклонной поверхности, пропорциональна корню кубическому из объема жидкости и обратно пропорциональна корню кубическому из синуса угла наклона поверхности.

Для иллюстрации указанного найдем объем воды, необходимой для удержания на наклонной поверхности частиц платины крупнее 0,1 мм, при условии смыва водой с поверхности шлюза частиц пустой породы.

Как будет показано ниже (см. табл. 3), для этого следует принять угол наклона поверхности равным 2° (при удельном весе частиц не менее 19) при отношении толщины слоя воды к диаметру частиц, равном 10. Следовательно, объем воды при температуре 20° для образования слоя глубиной 1 мм ($\theta = 0,1 \text{ мм} \times 10$) и при угле наклона поверхности 2° :

$$W = \frac{1 \cdot 980 \cdot 0,0349}{3 \cdot 0,0106} \cdot 0,1^3 = 1,15 \text{ см}^3/\text{сек на 1 см};$$

отсюда находим, что для шлюза шириной 2 м в одну минуту требуется 13,8 л воды.

Угол наклона поверхности при концентрации на ней частиц минералов определяют, исходя из представления о силах, действующих на эти частицы.

Согласно представлениям о движении смываемых частиц, на зерно минерала действуют следующие три силы.

1. Сила тяжести

$$F_1 = \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot \sin \alpha (\Delta - \Delta') g,$$

где Δ — удельный вес тела;

Δ' — удельный вес жидкости.

2. Сила трения:

$$F_2 = - \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 \cdot \Phi \cdot \cos \alpha (\Delta - \Delta') \cdot g,$$

где коэффициент трения $\Phi = f(v)$, который при движении равен Φ_D , а при неподвижном состоянии равен Φ_s (в частном случае равен 0).

3. Давление жидкости:

$$F_3 = - \frac{9}{2} \pi \cdot k \cdot \Delta' \cdot g \cdot \sin \alpha \cdot r^3 + 6 \pi \cdot k \cdot \Delta' \cdot g \cdot \sin \alpha \cdot \theta \cdot r^2 - \\ - 6 \pi \cdot k \mu \cdot r \cdot v.$$

Согласно второму закону движения: $m \dot{v} = \Sigma F$ и, следовательно:

$$\frac{4}{3} \pi \cdot r^3 \cdot \Delta \cdot \frac{dv}{dt} = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 (\Delta - \Delta') \cdot g \cdot \sin \alpha - \frac{4}{3} \pi r^3 (\Delta - \Delta') \times \\ \times g \cdot \Phi \cdot \cos \alpha - 6 \pi \cdot \mu \cdot k \cdot r \cdot v + 6 \pi \cdot k \cdot \Delta' \cdot g \cdot \sin \alpha \cdot \theta \cdot r^2 - \\ - \frac{9}{2} \pi \cdot k \cdot \Delta' \cdot g \cdot \sin \alpha \cdot r^3.$$

После упрощений получится следующее выражение для скорости движения частицы минерала в водном потоке:

$$\frac{dv}{dt} = \frac{\Delta - \Delta'}{\Delta} \cdot g \cdot (\sin \alpha - \Phi \cdot \cos \alpha) - \frac{9}{2} \mu \cdot k \times \\ \times \frac{v}{\Delta \cdot r^2} + \frac{9}{2} k \cdot \frac{\Delta'}{\Delta} \cdot g \cdot \sin \alpha \frac{\theta}{r} - \frac{27}{8} k \cdot \frac{\Delta'}{\Delta} \cdot g \cdot \sin \alpha.$$

Критический угол наклона определяется из условия равновесия действующих сил, т. е. $\alpha_{\text{крит.}}$ соответствует $\frac{dv}{dt} = 0$.

Исходя из этого условия, находим, что величину критического угла можно определить из следующего выражения:

$$\text{ctg } \alpha_{\text{крит}} = \frac{{}^{9/2}k \frac{\Delta'}{\Delta - \Delta} \frac{\theta}{r} - \frac{27}{8} k \frac{\Delta'}{\Delta - \Delta} - 1}{\Phi_s}$$

Таблица 3

Критические углы наклона, при которых частицы минералов остаются несмываемыми слоем воды с гладкой поверхности

Наименование минерала	Удельный вес минерала	При отношении толщины слоя (θ) к диаметру ($2r$) частицы			
		1	2	5	10
Кварц	2,65	3°26'	1°34'	0°33'	0°16'
Сфалерит	4,0	5°26'	2°33'	0°59'	0°29'
Галенит	7,5	8°48'	4°46'	2°0'	1°1'
Золото, литейная платина	19,0	13°14'	9°5'	4°49'	2°35'

Последовательность расположения минеральных частиц в движущемся слое жидкости следующая: 1) мелкие (тяжелые); 2) крупные (тяжелые) и мелкие (легкие); 3) крупные (легкие).

Интересно отметить, что последовательность расположения минеральных частиц в движущемся слое пульпы обратная рас-слаиванию при классификации при совместном нахождении тяжелых (крупных) и легких (мелких) частиц.

Поэтому целесообразно применять классификацию пульпы, поступающей для концентрации в слое текущей жидкости.

Расположение частиц на шлюзе изменяется под влиянием формы частиц. В верхнюю часть потока выносятся преимущественно плоские и кубические зерна.

Таким образом, условия концентрации в слое жидкости, движущейся по гладкой наклонной поверхности, могут быть сведены к действию следующих факторов: 1) наклон поверхности; 2) толщина слоя жидкости (или скорость ее движения); 3) вязкость жидкости; 4) коэффициент трения частицы о поверхность; 5) удельный вес минерала; 6) форма частиц; 7) шероховатость поверхности.

Сила, движущая золотину в направлении потока на шлюзах с ворсистыми покровами, зависит от количества

протекающей жидкости, поперечного сечения потока и от нивелирного и гидравлического уклонов поверхности потока. Последний фактор зависит преимущественно от сопротивления движению, которое создается поверхностью положенного на шлюз материала.

На некоторой высоте от поверхности улавливающего покрова находится зона «нулевых» скоростей. Она представляет собой слой пульпы, который прилегает непосредственно к поверхности шлюза и внутри которого слагающая горизонтального перемещения частицы равна нулю. Однако это не означает, что частицы в данной зоне находятся в неподвижном состоянии. В отличие от ламинарного движения, при котором на границе раздела существует весьма тонкий слой неподвижной жидкости, в области зоны нулевых скоростей при турбулентном движении в вертикальном направлении над неровной поверхностью (ворсистым покровом) образуются завихрения потока. От этих завихрений пульпа в отдельных ячейках между ворсом взмучивается, а легкие минеральные частицы, первоначально осевшие на покров вместе с концентратом, отделяются, что способствует получению более чистого концентрата.

Таким образом, ворсистая поверхность способствует накоплению частиц самородных металлов и других тяжелых минеральных частиц. Кроме того, в случае опускания верхней границы нулевых скоростей ниже уровня ворса, последний защищает частицы от сноса потоком пульпы. Для правильной работы шлюзов с мягкими покровами требуется равномерное протекание пульпы по их поверхности без переломов и завихрений в движущемся потоке.

По шлюзам с мягкими покровами допускается протекание слоя пульпы большей толщины, чем по амальгамационным шлюзам. Это дает возможность принять меньшую удельную поверхность или (что то же самое) допустить большую удельную нагрузку.

В верхних слоях пульпы, текущей по шлюзу, скорость движения частиц значительно больше, чем в нижних. Поэтому мелкие частицы сносятся в меньшей степени, чем крупные. Это способствует улавливанию мелких частиц благородных металлов и других тяжелых минералов, что делает мягкие шлюзы одним из наиболее эффективных аппаратов гравитационного обогащения при извлечении тяжелых минералов из мелких классов.

При улавливании частиц тяжелых минералов весьма малых размеров уровень зоны нулевых скоростей должен быть как можно ниже, чтобы зона была как можно тоньше и чтобы сносились более крупные частицы. Таким образом, для извлечения мелкого металла вообще и извлечения его из тонких шламов

в частности должны применяться покровы с коротким ворсом, приближающиеся к гладкой поверхности. Это подтверждено экспериментальными работами в производственных условиях в применении к золоту¹ и платине².

§ 16. Элементы конструкции и условия работы шлюзов

Если шлюзы выполняют только функцию извлечения золота или платины (преимущественно свободных и крупных частиц), то удельная площадь их может быть принята равной $0,05 \text{ м}^2/\text{т}$ в сутки, а удельная нагрузка равной $20 \text{ т}/\text{м}^2$ в сутки. При извлечении мелкого металла удельная площадь должна быть значительно больше, в этом случае или при одновременном улавливании на шлюзах золота и сульфидов удельная нагрузка понижается и берется тем меньше, чем больше содержание сульфидов в обрабатываемом материале. Соответственно этому удельная площадь шлюза возрастает до $0,7 \text{ м}^2/\text{т}$ в сутки и берется во всяком случае не меньше чем $0,1 \text{ м}^2/\text{т}$ в сутки. Кроме того, величина ее колеблется в зависимости от свойства употребляемого покрова и частоты сполосков. В табл. 4 приведены практические данные о зависимости удельных нагрузок от выхода концентратов (при извлечении только одного золота берется наименьший выход концентратов).

Как следует из таблицы, покровы, имеющие более длинный и упругий ворс (например, кордерой, сукно), дают большую производительность шлюзов, отнесенную к единице поверхности, чем покровы с коротким ворсом (парусина, мешковина).

Покровы, употребляемые для обогащения на шлюзах, отличаются значительным разнообразием.

В большей части случаев в качестве покрова употребляется кордерой — прочная, грубая хлопчатобумажная ткань с рубчатой ворсистой лицевой стороной. Раньше употребляли сорта кордероя, похожие на пошивочный вельвет³, отличающиеся от последнего более широкими и редкими рубцами.

Кордерой имеет высокий упругий ворс, причем рубцы его располагаются вдоль ткани. Иногда применяют кордерой, ширина которого 710 мм, а высота ворса 5 мм; ворс такого кордероя состоит из отдельных валиков шириной около 7 мм с углублениями между ними около 2 мм.

¹ И. Н. Плаксин, А. П. Зефирова, Н. А. Суворовская, Л. Д. Плаксына, О. Е. Негинский, Сборник трудов Минцветметзолото, Металлургиздат, 1945, № 11.

² И. Н. Плаксин, «Цветные металлы», 1944, № 1, стр. 25.

³ Вначале в практике извлечения золота в качестве покрытия широко применяли плис, поэтому шлюзы с мягкими покрывами до сих пор иногда называются «плисовыми».

6 И. Н. Плаксин

Таблица 4

Практические данные по работе ворсистых шлюзов

Размеры шлюзов и	Нагрузка т/м ² в сутки		Характеристика пulpы		Уклон %,	Род покрытия	Извлечение %	Выход кон- центрата, %	Промежуток между спо- сками, час.	Срок службы тканей, дни	Тип шлюза
	ж : т	продукт — 75 р. %									
0,9×1,8	40*	2,5	30	12,5	Кордерой	—	—	12	180	Стационарные со съемной тканью	
0,9×1,8	60*	3	80	10,0	»	25	0,02	24	270	То же	
(0,7×2)×1,8	20*	3	60	12,5	»	77	0,2	2	100	»	
1,07×1,2	20*	3	35	13,5	Грубое сукно	35	0,2	3	—	»	
(0,75×2)×3,6	15	3—4	30—40	16,6	Кордерой	50	0,1	2—4	35	»	
(0,75×2)×3	10	8	25	16,6	Плис	53	—	1—3	16	»	
(0,71×2)×3,3	9	3	80	29,0	Кордерой	—	—	2	—	»	
1,2×6,7	9	3	55	—	»	10**	0,1	3—4	—	»	
1,12×14,5	7	1,8	67	11,5	»	—	0,15	1,5	34	»	
(1×2)×4,0	6,2	7,5	85	16,0	Фильтровальная ткань	15***	0,2	0,5—1	—	»	
1,2×5,4	6	3	40	10,5	Кордерой	40	0,4	1,2	—	»	
1×3,0	5	4,5	75	1,6	Мешковина	—	—	40*** дней	40	Стационарные с закрепленной тканью	
1×3,0	5	11,5	20	12,5	Парусина	50	2,5	0,5	21	Опрокидные	
0,9×3,6	1,5	8	70	12,5	»	60	—	0,5	—	Опрокидные трех- дечные	
0,9×6,0	1,3	—	70	12,0	»	—	1,4	0,5	—	Стационарные с закрепленной тканью	

* Нагрузка по исходному тоннажу (без циркуляционной нагрузки).

** Шлюзы установлены на сливе классификатора; в цикле измельчения установлены отсадочные машины.

*** Шлюзы установлены на сливе классификатора; в цикле измельчения установлены гидравлические ловушки, измельчение в ци-
нстом растворе.

**** Шлюзы установлены на хвостах флотации, покрытие не споласкивают 40 дней, после чего снимают со шлюза и сжигают.

Кроме кордероя и плиса, в качестве покрытий также применяют: рифленую резину, сукно, половики, груботканые ковры, шерстяные одеяла, войлок, а также для концентрации тонких сульфидов — брезентин, грубый холст и парусину.

Чем длиннее ворс, тем более высокое извлечение, но в то же время и более бедный концентрат, так как он разубоживается крупными частицами пустой породы.

Ниже приведено количество концентрата, снимаемого с 1 м² поверхности различных покровов шлюзов.

Материал	Количество концентрата кг/м ²
Парусина	0,4—0,6
Вельвет	0,8—1,2
Половик (плотный сорт)	1,1—1,2
Рифленая резина	1,6—2,0
Кордерой	1,5—1,8
Плис	1,6—2,0
Грубое сукно	2,0—2,5
Войлок	2,5—3,0

Покровами с коротким ворсом следует считать такие, съем концентрата с которых за один сполоск составляет менее 1,5 кг/м².

При выборе вида мягкого покрова большое значение имеет длительность его службы. Износ покрова зависит от частоты сполосков, характера обрабатываемого материала и съема концентрата с него. Срок службы кордероя при трех сполосках в сутки и при обработке пульпы с величиной зерен 0,42 мм 100—150 дней. Расход тканей показан в табл. 4.

Улавливание по длине шлюза зависит от характера обрабатываемой руды и размеров частиц металла. При обогащении крупного золота требуется более короткий шлюз, а при обогащении мелкого — более длинный.

Обогащение на поверхности данного шлюза является полным, если концентрат, снимаемый с последнего участка поверхности, по содержанию в нем металла близок к хвостам. Практика работы фабрик показывает, что длина шлюзов с мягкими покрывами в среднем составляет 3—4 м и колеблется в пределах 1,5—6,0 м.

Изменение содержания золота в концентрате и в пульпе по длине шлюза показано на рис. 20.

Частота сполосков влияет на извлечение самородных металлов и других тяжелых минералов. Если сполоск производить редко, то на поверхности покрова накопится значительное количество концентрата и шлюз перестанет в достаточной степени улавливать металл. Поэтому частые сполоски способствуют повышению процента извлечения, особенно мелкого металла, а

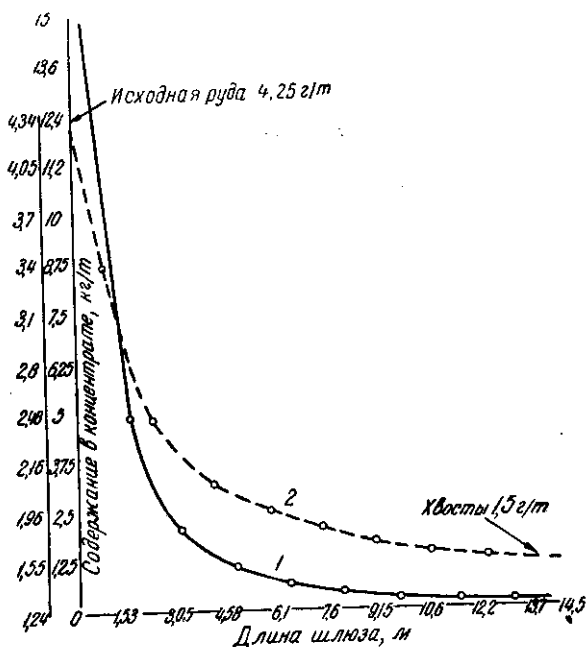


Рис. 20. Изменение содержания золота в концентрате и пульпе с различных участков шлюза:
1 — содержание золота в концентрате; 2 — содержание золота в проходящей пульпе

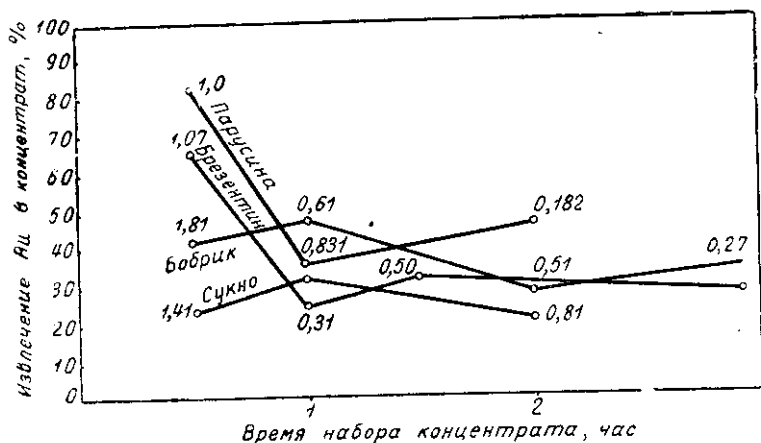


Рис. 21. Изменение процента извлечения мелкого золота и выхода концентрата в зависимости от частоты съёмов и характера ворсистого покрова (цифрами показан выход концентрата, %)

также сульфидов. За пределом оптимальной частоты сполосков при сокращении интервала между ними перестает значительно повышаться извлечение, но наряду с этим начинает увеличиваться выход концентрата.

Увеличение интервала между сполосками повышает содержание металла в концентрате, но после того как достигнуты оптимальные условия извлечения, дальнейшее снижение выхода концентрата приводит к падению процента извлечения.

На рис. 21 сопоставлены кривые извлечения золота, построенные на основании наших работ с А. П. Зефировым, проведенных на золотоизвлекательной фабрике. Эти кривые показывают целесообразность применения для извлечения мелкого золота покровов с низким ворсом при малом наполнении (т. е. при малой удельной нагрузке) и при условии частых съемов. То же было показано в производственных условиях Л. Д. Плаксиной при обогащении платиновых руд¹.

При извлечении только свободного крупного золота (когда не извлекают золото, ассоциированное с сульфидами) выход концентрата понижается до 0,05—0,1% и в среднем составляет 0,1—0,2%. При улавливании сульфидов интервалы между сполосками составляют 0,25—2 часа. Для обогащения мелкого золота на шлюзах в производственных условиях интервал между сполосками был установлен нами² в пределах 0,5—1 часа (см. рис. 21).

Зависимость между частотой сполосков, выходом концентрата и нагрузкой на шлюзы определяется следующими формулами (предложены Б. В. Невским).

Число сполосков за сутки:

$$n = \frac{10q \cdot C}{g}$$

Время между последовательными сполосками:

$$t = \frac{2,4g}{q \cdot C}$$

где n — число сполосков за сутки;

t — интервал, час;

q — нагрузка на шлюз, т/м² в сутки;

C — выход концентрата, %;

g — съем концентрата с 1 м² поверхности шлюза за один сполосок, кг.

Если задаться интервалом между сполосками, можно определить выход концентрата, %:

$$C = \frac{2,4g}{q \cdot t}$$

¹ «Цветные металлы», 1944, № 1.

² И. Н. Плаксин. «Золотая промышленность», 1938, № 3, стр. 28.

В качестве примера определим выход концентрата при следующих условиях: интервал между сполосками — 2 часа, нагрузка на шлюзы — 5 т/м², сьем концентрата за сполоск — 4 кг/м², тогда:

$$C = \frac{2,4 \cdot 4}{5 \cdot 2} = 0,96 \% \sim 1 \%,$$

Разжижение пульпы на шлюзах с мягкими покровами колеблется в пределах ж : т от 2,5 до 10. Для лучшего извлечения золота, меньшего расхода воды и более эффективного использования поверхности шлюзов стремятся к достижению меньшего ж : т в пульпе, поступающей на шлюзы.

Однако при слишком густой пульпе частицы золота в недостаточной степени переходят в зону нулевых скоростей и осаждаются на поверхности шлюза. При слишком сильном разжижении наблюдается расслаивание пульпы с выпадением на поверхность мягкого покрова тяжелых минералов, которые с трудом смываются с нее и способствуют быстрому заиливанию шлюза. Последнее явление чаще наблюдается, если в руде присутствуют тяжелые минералы.

Для осаждения золота из пульпы, содержащей значительное количество глины и охры, повышающих ее вязкость, необходимо большее разжижение. Более жидкая пульпа необходима также при мелком золоте, осаждающемся с меньшей скоростью, чем крупное.

Наклон шлюза зависит от условий концентрации (ситовый анализ и минералогический состав материала, ж : т, характер мягкого покрова). Если руды содержат тяжелые минералы, то нужно брать больший уклон шлюза. Так же поступают при значительной ворсистости покрова и в случае необходимости получить наибольшую степень сокращения при концентрации. Вообще уклон шлюзов с мягкими покровами больше, чем амальгамационных; он равен в среднем $\frac{1}{8}$ — $\frac{1}{6}$, что составляет 12,5—16,7%.

Чем плотнее пульпа и чем более мелкие она содержит частицы, тем меньшим должен быть уклон шлюза. Оптимальный уклон находят экспериментальным путем.

Степень извлечения золота на шлюзах с мягкими покровами при тщательной регулировке может быть достигнута значительно более высокая, чем на амальгамационных¹. Это объясняется тем, что золото «в рубашке», не поддающееся амальгамации, а также и золотосодержащие сульфиды поддаются концентрации на шлюзах с мягкими покровами. На таких шлюзах попутно с золотом улавливаются платина и ее спутники, а также серебряные минералы и сульфиды тяжелых металлов.

¹ Б. В. Невский и В. В. Суслова. Сб. научн.-иссл. работ по металлургии золота, Нисзолото, ОНТИ, 1936, вып. I.

На шлюзе, покрытом рифленой резиной, при обработке одной золотой руды удалось извлечь 87,5% золота при измельчении 0,21 мм.

В ряде случаев ворсистые шлюзы дают дополнительное извлечение после амальгамации. Так, например, введение ворсистых шлюзов после амальгамации на одной из фабрик снижает содержание золота в хвостах амальгамационной фабрики в два раза. Даже при наличии в руде мелкого золота было достигнуто значительное дополнительное извлечение на ворсистых шлюзах, установленных на хвостах балейской бегунной фабрики.

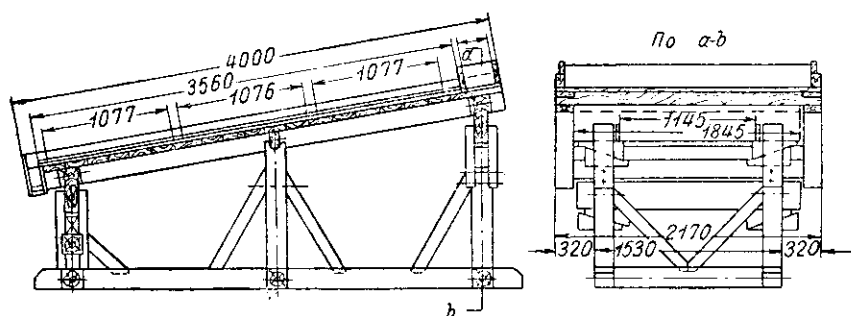


Рис. 22. Стационарный шлюз конструкции Гипрозолото

Шлюзы с мягкими покровами подразделяются на: стационарные со съемным или закрепленным покровом; опрокидывающиеся однодековые, двух- или трехдековые и ленточные¹.

Стационарные шлюзы со съемным покровом применяются преимущественно на предприятиях малого масштаба. При этом шлюзы подгруппы со съемным покровом (рис. 22) предназначаются для извлечения свободного золота, а также сульфидов (при выходе концентрата до 0,5%). Стационарный шлюз представляет собой деревянный стол с небольшим наклоном, смонтированный на деревянной раме. С поверхности стол должен быть покрыт слоем водонепроницаемого вещества, например слоем (5—6 мм) жирного бетона, линолеумом или листами железа.

Обычно покров снимают раз в смену и промывают в специальной баке.

На одном золотоизвлекательном заводе двое рабочих обслуживают 6—7 шлюзов со съемным покровом. В результате необходимости споласкивать покров вручную через 45 мин. затрудняется работа бригады, а вследствие частых сполосков ворс материала снашивается через 15—20 дней.

¹ Б. В. Невский. Руководство по установке и эксплуатации ворсистых шлюзов, Металлургиздат, 1939.

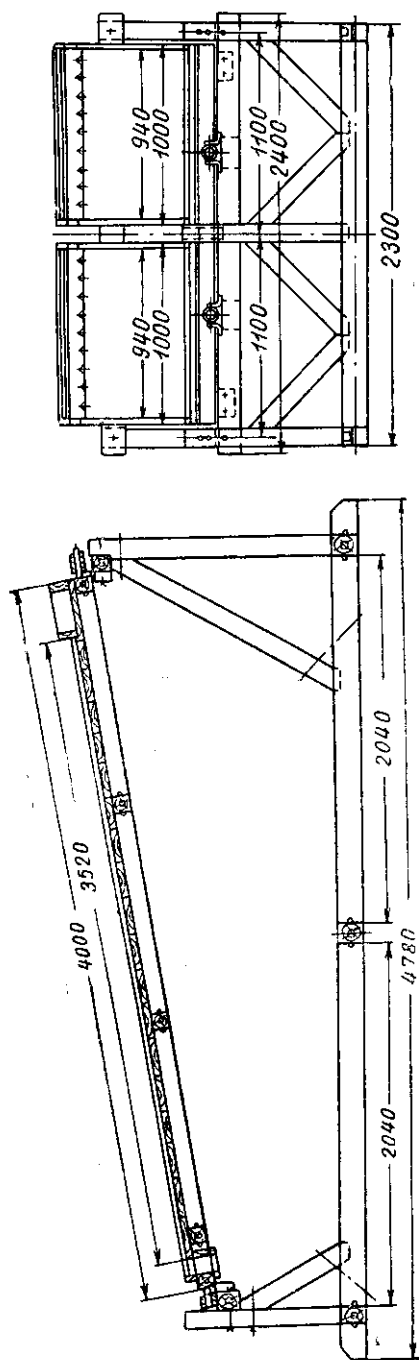


Рис. 23. Опрокидывающиеся шлюзы конструкции Гипрозолото

На предприятиях большой производительности стремятся переходить к механизированным шлюзам. При малом выходе концентрата достигают повышения производительности труда, применяя гидравлический смыв концентрата с закрепленного покрова.

Стационарные шлюзы с закрепленным покровом применяются для выделения золота и сульфидов из хвостов. Так, например, для извлечения концентрата из хвостов одного цинкового завода при общей суточной производительности 630 т установлены шлюзы с общей площадью 470 м². Их споласкивают струей воды из шланга; обычно эту работу выполняет один рабочий.

Опрокидывающиеся шлюзы (рис. 23) устанавливаются при большом выходе концентрата и на фабриках значительной производительности. Концентрат смывают струей воды после поворота деки на угол до 60°. При такой конструкции можно часто (через 15—30 мин.) споласкивать шлюзы.

Крышки (деки) этих шлюзов сделаны из дерева и укреплены в чугунных рамах со стальными полуосьями для поворота. Если у шлюза две или три рабочие поверхности, верхняя дека имеет распределительную коробку для распределения пульпы.

Ленточные шлюзы применяются преимущественно при доводке концентратов, а также и при обработке сульфидных руд, дающих высокий выход концентрата.

Такой шлюз (рис. 24) имеет раму, установленную на двух опорах; на последних установлены ведущий и хвостовой барабаны, а также ролики, поддерживающие ленты. Верхний барабан приводится во вращение через храповое колесо с дифференциальной скоростью. На барабаны натянута резиновая лента, на которой укреплен при помощи нашивных бортов или наложен покров.

Вследствие непрерывного съема выход концентрата с ленточного шлюза довольно значителен (до 20%).

Выход концентрата регулируют в широких пределах, изменяя скорость ленты. В шлюзах, запроектированных Гипрозолото, скорость ленты изменяется обычно в пределах 0,75—1,5 м/мин; крайние пределы скорости ленты 0,5 и 2 м/мин. Повышение скорости ленты увеличивает выход концентрата.

Во время обратного движения ленты при огибании верхнего барабана концентрат снимается с ленты, для чего служат брызгала и щеточный барабан.

Многодечные автоматические шлюзы также стали применяться в последнее время.

В американской практике их применяют также и для обогащения олова (шлюзы Бэтмана); на рис. 25 показана фотография такого пятидечного шлюза в момент его действия, а на рис. 26 — схема работы автоматического шлюза. Пульпа подается центробежным насосом 1 в распределитель 2, из которого резиновыми рукавами большого сечения подается на распределитель 3; последний подает пульпу на пять дек 4. По истечении некоторого времени (например, 4 мин.) вращающийся кулак привода 5 нажимает на ролик 6 и передвигает желоб 7, вследствие этого пульпа поступает в отводной бачок 8 и затем по отводной трубе — в приемник 9 насоса 1. Два других кулака 10, нажимая на ролик 11, поворачивают подъемные рычаги 12, шарнирно соединенные с деками. Рычаги поднимают деки и ставят их наклонно для сполоска. Одновременно открывается кран 13, подающий воду для смыва концентрата в бак 14. Через минуту кулаки выходят из зацепления и деки возвращаются в прежнее положение под действием собственного веса; желоб 7 приходит в начальное положение, пульпа поступает опять в распределитель 2, и операция повторяется снова. Характеристика двух пятидечных шлюзов приведена в табл. 5.

Характеристика типовых ворсистых шлюзов, разработанных Гипрозолото, приведена в табл. 6.

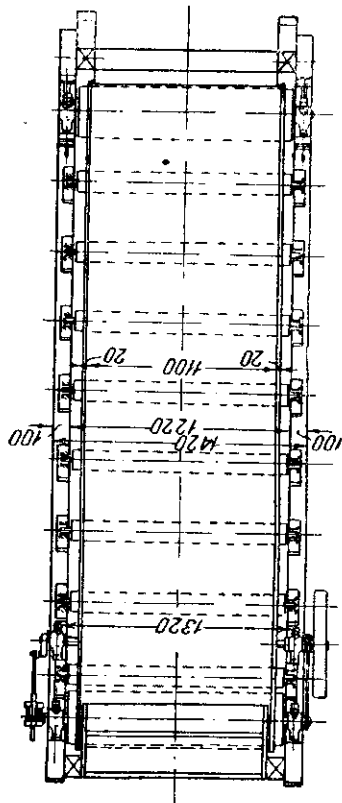
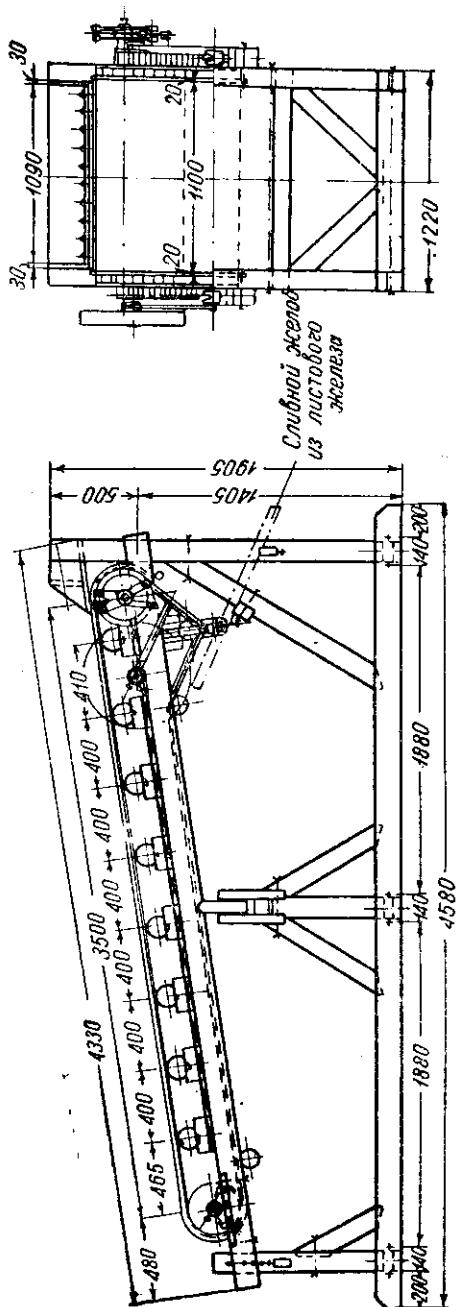


Рис. 24. Ленточный шлюз конструкции Гипрозолото

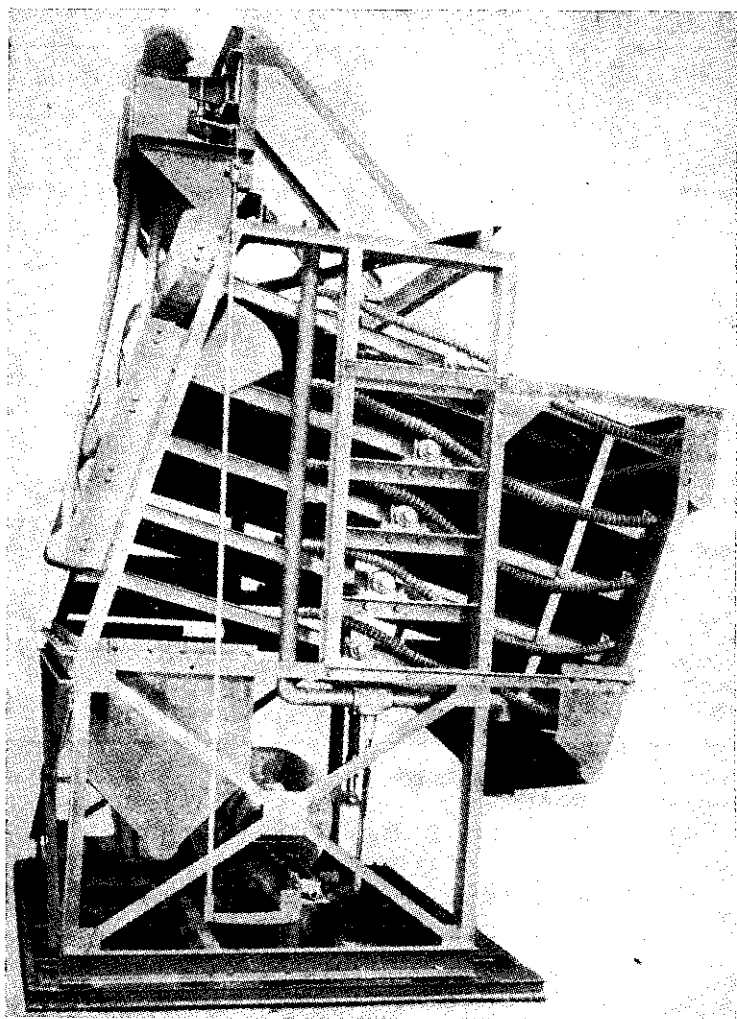


Рис. 25. Пятидечный автоматический шлюз
(конструкция «Минерэ з Мето»)

Таблица 5

**Характеристика автоматических пятидечных шлюзов конструкции
Механобра**

Показатели	Размер деки (ширина × длину), мм	
	900×1800	1800×1800
Производительность, <i>т/час</i>	3—5	6—10
Площадь дек, <i>м²</i>	8	16
Размер зерен в пульпе, <i>мм</i>	0,2	0,2
Угол наклона деки, градусы:		
минимальный	9	9
максимальный	45	45
Размеры вафельного рифленого коврика:		
площадь ячейки, <i>мм²</i>	65	65
глубина ячейки, <i>мм</i>	2	2
Мощность электродвигателя, <i>квт</i>	1,8	1,8
Вес шлюза, <i>кг</i>	2445	3000
Габариты, <i>мм</i> :		
ширина	1345	2320
длина	2650	2660
высота	3320	3370
Время (сек.), потребное на:		
полный цикл	360	335
рабочий период	270	250
поворот дек для сполоска	15	12,5
сполоск	60	60
поворот дек в рабочее положение	15	12,5
Коэффициент динамичности	1,5	1,5

Таблица 6

Характеристика типовых ворсистых шлюзов

Тип шлюза	Рабочие размеры		Вес металли- ческих деталей <i>кг</i>	Габариты, <i>мм</i>		
	ширина <i>м</i>	длина <i>м</i>		ширина	длина	высота
Стационарный	2	3,5	65	2170	4040	1900
Опрокидывающий- ся	2	3,5	65	2300	4780	1800
Ленточный	1	3,5	400	1700	4580	1900

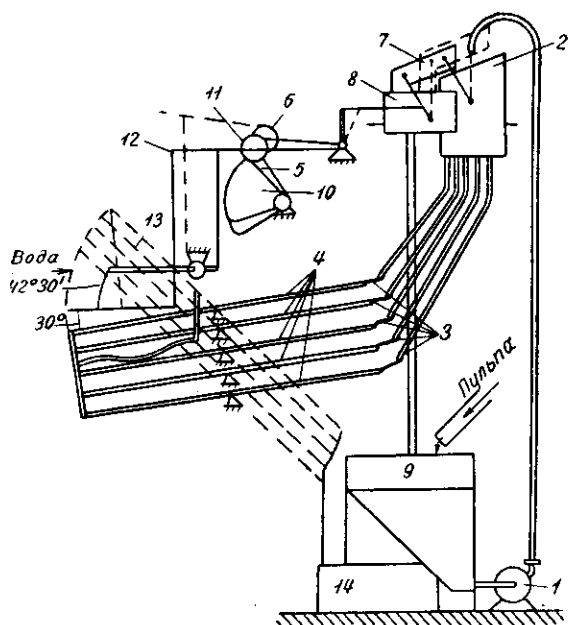


Рис. 26. Схема работы автоматического пятидечного шлюза (конструкция Механобра)

§ 17. Гидравлические ловушки. Фабрики, применяющие гравитационные методы

Свободные благородные металлы и минералы, с которыми они ассоциированы, в ряде случаев с успехом выделяются в концентрат гравитационным обогащением на гидравлических ловушках и отсадочных машинах. Значительные преимущества ловушек и отсадочных машин перед шлюзами, а также амальгамационными аппаратами заключается в большей компактности и меньшем количестве потребляемой воды.

Эти два вида аппаратов применяются при извлечении золота в цикле измельчения мельница — классификатор и удобны, когда необходима малая площадь для аппаратуры и малое количество воды.

Гидравлические ловушки представляют собой конусы или пирамиды, обращенные вершинами вниз. Для выгрузки из ловушки концентрата открывают нижний патрубок и на непродолжительное время останавливают аппарат. Вода в ловушку подается или снизу, или снизу и сверху. Чтобы ловушка не забилась круп-

ным материалом, на горловину мельницы надевают цилиндрическую или коническую сетку или применяют пульсирующую подачу воды через вращающийся клапан. Цилиндрическая сетка для облегчения передвижения материала снабжена вложенным в нее спиральным отрезком троса. Простейшая гидравлическая ловушка (рис. 27) состоит из трех конусов, соединенных последовательно желобами.

В отличие от ворсистых шлюзов гидравлические ловушки больше улавливают крупной фракции тяжелых минералов, чем мелкой.

Выход же концентрата из гидравлических ловушек меньший, чем со шлюзов с мягкими покровами и извлечение обычно ниже по сравнению с извлечением на шлюзах. Обычно выход концентрата в гидравлической ловушке не превышает одного процента от веса обрабатываемой руды. Сполоск ловушек производится через 6—8 часов.

Извлечение золота из концентрата, полученного на гравитационных аппаратах, производят непосредственно амальгамацией или сначала выделяют на сотрясающемся столе богатую головку, которую плавят затем на золото.

Лучшие результаты дают ловушки при обработке кварцевых руд с крупным золотом или дунитовых платиновых руд. При обработке руд с сульфидным оруденением иногда применяют гидравлические ловушки с прерывистой подачей воды и вертикальными шитками.

На одном цианистом заводе применялись ловушки (рис. 28) в первом цикле измельчения в шаровых мельницах.

На этом заводе из чисто кварцевых руд при наличии в них весьма мелкого золота ловушками или шлюзами совместно извлекалось 15% золота. Позднее на том же заводе вместо ловушек были введены с той же целью отсадочные машины, установленные в первом и во втором циклах измельчения.

Высокое извлечение золота на ворсистых шлюзах и в гидравлических ловушках достигнуто по схеме, показанной на рис. 29. В руде, обрабатываемой по этой схеме, золото находится преимущественно в свободном виде, лишь только небольшая часть его ассоциирована с пиритом и арсенопиритом, составляющими оруденение боковых пород. Фабрика, работающая по этой схеме (см. рис. 29), построена на производительность 150 т/сутки (в первое время она обрабатывала 75 т/сутки).

Продукт, выходящий из мельницы, проходит двойные ловушки и поступает на первичные шлюзы с мягкими покровами¹ (войлочными матами). Шлюзы имеют головные и хвостовые ловушки.

¹ Ранее на этой фабрике применялась амальгамация на шлюзах, но она вследствие цветения листов заменена улавливанием на шлюзах с мягким покровом.

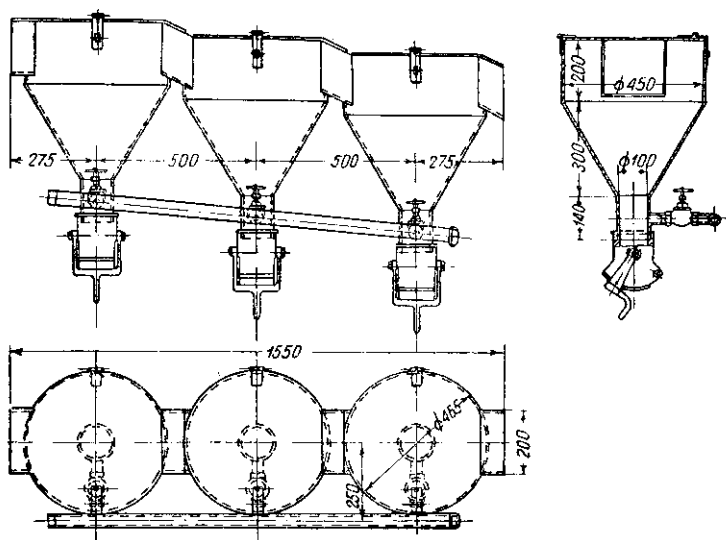


Рис. 27. Гидравлическая ловушка с тремя конусами

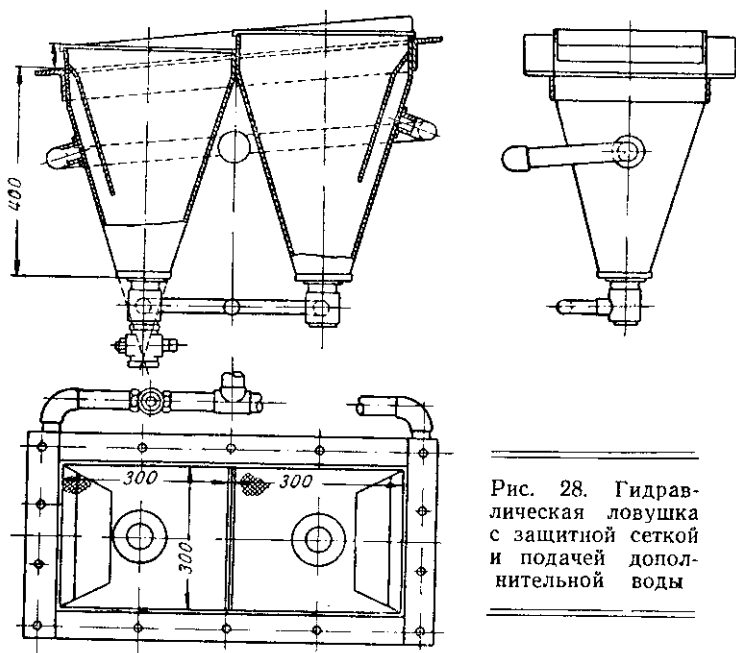


Рис. 28. Гидравлическая ловушка с защитной сеткой и подачей дополнительной воды

После первичных шлюзов следует конический классификатор, слив с которого направляется на вторичные шлюзы с мягкими покровами, имеющие головные и хвостовые ловушки.

Все ловушки очищают один раз в сутки; концентрат из них поступает на рифленый шлюз. Приемник элеватора и последнюю ловушку очищают один раз в неделю. Материал из приемника

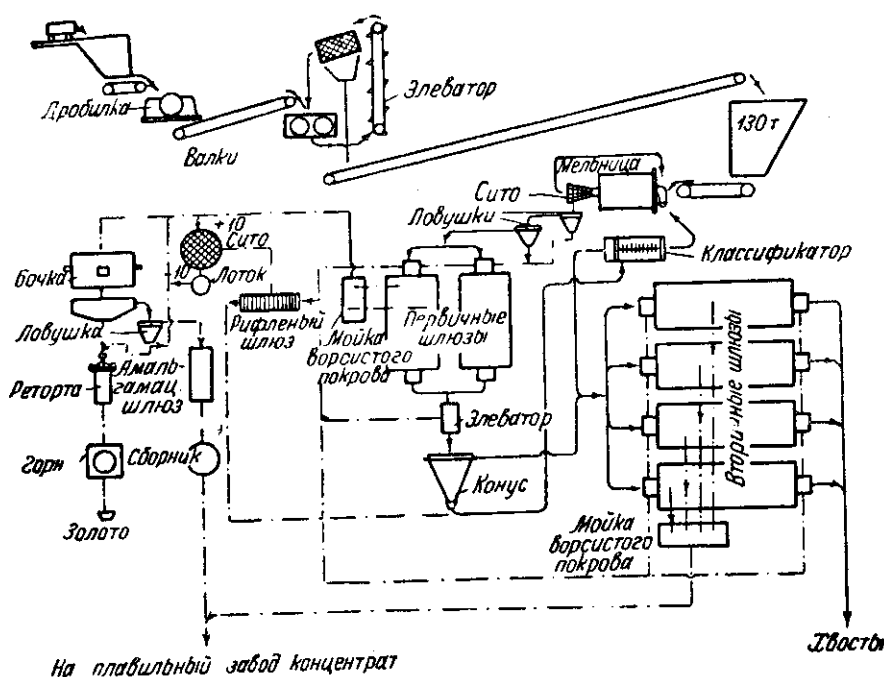


Рис. 29. Схема цепи аппаратов фабрики, оборудованной ловушками и шлюзами:

— руда; — концентрат — амальгама

и последней ловушки доводят вручную, а хвосты направляют в классификатор. Покровы первичных шлюзов снимают через два часа, и концентрат с них обрабатывают в амальгамационной бочке. Покровы вторичных шлюзов снимают через четыре часа, и концентрат с него направляют на пиromеталлургический завод.

На этой фабрике гидравлические ловушки совместно с другими гравитационными аппаратами давали общее извлечение металла с учетом извлечения из концентрата при плавке, равное 99%.

Ловушки используют не только в гравитационных схемах обогащения (одного из методов извлечения), но ими с успехом дополняют амальгамацию и цианирование. На золотоизвлека-тельных заводах гидравлическими ловушками извлекают золото, с трудом или медленно растворяющееся в цианистом растворе. Для этой цели ловушки, состоящие из трех или двух конусов, включают в цикл измельчения на шаровых мельницах. В дополне-ние к гидравлическим ловушкам для выделения золота в гравита-ционный концентрат применяют шлюзы с ворсистым покровом, установленные на сливе классификаторов. Концентраты из лову-шек и со шлюзов амальгамируются. После доизмельчения отходы амальгамации поступают на цианирование.

§ 18. Применение отсадочных машин для извлечения золота и платины

В настоящее время выделение крупной и упорной фракции благородных металлов из руд обычно производится пульсато-рами, отсадочными машинами с поршнями или диафрагмами, а также в некоторых случаях — вибрационно-поршневыми маши-нами с повышенной частотой колебаний решета.

Пульсатор представляет собой наиболее простую по кон-струкции отсадочную машину; в отличие от гидравлической ло-вушки он имеет сито, на которое насыпается зернистый матери-ал достаточно высокого удельного веса. В качестве постели для пульсаторов и отсадочных машин поршневого типа обычно при-меняют чугунную дробь или дробленый гематит размерами: для первичных машин — 9—13 мм, а для вторичных — 6 мм. При от-сутствии чугунной дроби применяют более дорогую стальную.

Производительность этих аппаратов возрастает в прямой за-висимости и почти пропорционально площади сита отсадочной камеры.

На рис. 30 показана конструкция пульсатора, который при-меняется на нескольких заводах для выделения золота и суль-фидных минералов в цикле измельчения. Такие пульсаторы мо-гут быть применены также для извлечения золота и его спутни-ков из россыпей.

Прерывистая подача воды в камеру осуществляется действи-ем гидравлического клапана. Этот клапан соединен штоком с диском, в который упирается пружина, сжимающаяся при подъе-ме штока вследствие давления воды, вводимой по трубе из на-порного резервуара. Давление воды передается гибкой диафраг-ме, приподнимаемой клапаном. После подъема на небольшую высоту клапан опять садится в свое гнездо. Необходимый на-пор воды составляет 3—23 м. Гидравлический клапан создает до 500—600 пульсаций в минуту.

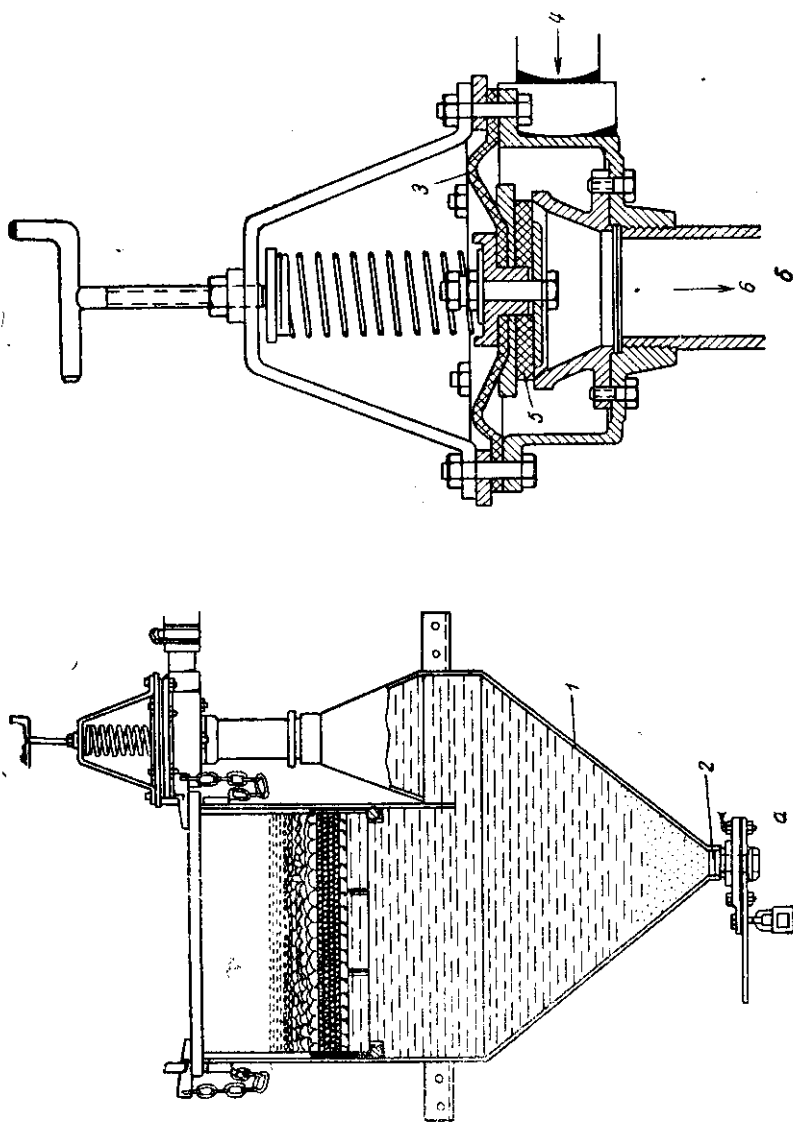


Рис. 30. Пульсатор:
а — общий вид в разрезе; *б* — гидравлический клапан
 пульсатора: *1* — нижняя часть пирамидального ящика; *2* — отверстие для выпуска концентрата; *3* — резиновая диафрагма; *4* — труба, подающая воду в камеру; *5* — резиновый клапан; *6* — труба, соединяющая с пирамидальным ящиком

Сжатие пружины регулируют, перемещая стержень в верхней части скобы, а пульсацию при постоянном напоре водяного столба — верхней гайкой, которая, сжимая пружину, дает возможность создать более частые пульсации с малой амплитудой.

Описанная конструкция пульсатора несколько видоизменена на двух советских предприятиях, применяющих его для извлечения золота.

На одном цианистом заводе (инж. Тихоновым) на верхнем конце стержня установлена дополнительная гайка, которой можно сжать или ослабить пружину. Такой пульсатор установлен в цикле измельчения между мельницей и классификатором и дает извлечение 7—10% золота от содержащегося в руде.

На одной фабрике, применяющей флотацию, пульсаторы установлены в цикле первых (стержневых) мельниц для выделения крупного золота. При этом конструкция пульсатора видоизменена в еще большей степени: пружина заменена грузом, надеваемым в виде набора дисков с отверстиями на верхний (внешний) конец штока клапана.

Характеристика работы пульсаторов в замкнутом цикле измельчения приведена в табл. 7.

Таблица 7

Характеристика работы пульсаторов в замкнутом цикле измельчения

Показатели	Размер сита, мм		
	300×300	300×300	600×600
Производительность, т/сутки . . .	170	150	700—800
Максимальный размер зерен в пульпе, мм . . .	19	13	5
Содержание твердого в пульпе, % . . .	57,2	59,0	54,7
Расход воды, л/мин . . .	45	45	166
Степень концентрации . . .	1:2500	1:1000	1:3000
Содержание золота в концентрате, кг/т . . .	8,1	10,6	1,7

Обычно степень концентрации составляет 1:2000, но иногда достигает даже 1:10 000. Пульпа, поступающая в пульсатор, содержит твердого: при работе в замкнутом цикле до 60—70%; при работе на россыпном золоте или в хвостах фабрик — всего до 10—15%.

Отсадочные машины поршневого типа для извлечения рудного золота стали вводиться в практику обработки руд преимущественно для извлечения более крупной фракции сульфидов и самородных металлов в цикле измельчения.

При выделении свободного золота весьма удобной является видоизмененная поршневая отсадочная машина с двумя отделениями (рис. 31). В этой машине сварной конструкции из листовой стали вместо поршней установлены диафрагмы с резиновыми кольцами (рис. 32). Она состоит из двух камер, каждая из которых имеет два отделения: отсадочное и отделение с диафрагмой.

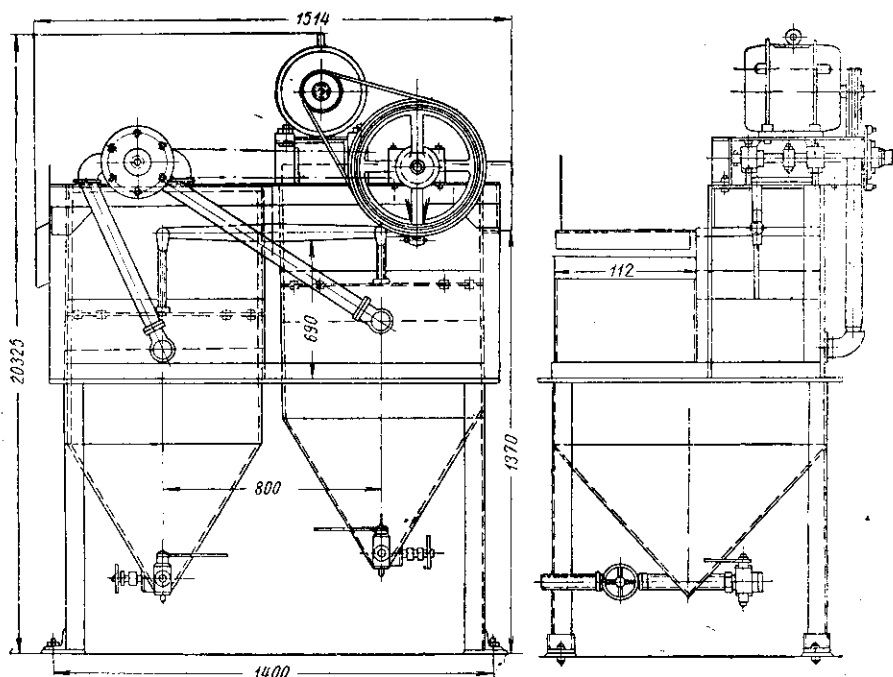


Рис. 31. Диафрагмовая отсадочная машина

Диафрагмы приводятся в колебательное движение при помощи балансира. Ход балансира регулируется эксцентриком, который приводится в действие от мотора, установленного на раме машины, через клиновидную ременную передачу. Число ходов поршня определяется характером обрабатываемой руды и в среднем составляет 300—350 об/мин.

Подача воды в камеру регулируется вращающимся клапаном, поворачивающимся синхронно с движением балансира. При положении клапана в момент всасывания, происходящего при подъеме диафрагмы, вода входит в подситовое пространство при опускании постели. Это ослабляет всасывающее действие поршня и дает возможность получить более богатый концентрат. В ка-

честве постели с успехом могут быть применены бракованные шарикоподшипники ($d=9,5$ мм).

Для очистки сита камеры машины делают съемными. При наличии запасных камер сито очищают без остановки мельниц и классификаторов, в цикл которых включается машина.

На рис. 33 показано расположение грохота и сита в отсадочном отделении машины. Пульпа, идущая по желобу, частично проходит через грохот и поступает на отсадочное решето. Продукт, оставшийся на сите первого отделения, проходит через пространство между грохотом и решетом, объединяется с крупным материалом, сходящим с грохота, и разгружается через порог во второе отсадочное отделение.

В этих отсадочных машинах, работающих на мелком материале, самородные металлы и сульфидные минералы собираются в подрешетном пространстве отсадочного отделения. При включении машины в цикл измельчения хвосты ее самоте-

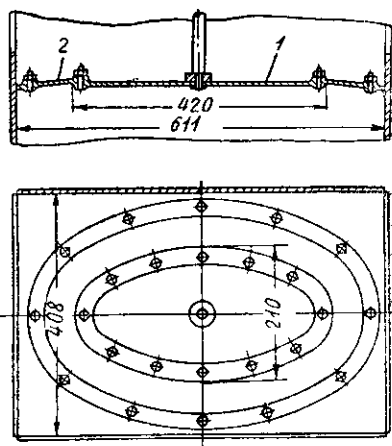


Рис. 32. Резиновая диафрагма отсадочной машины:

1 — металлическая тарелка; 2 — резиновая диафрагма

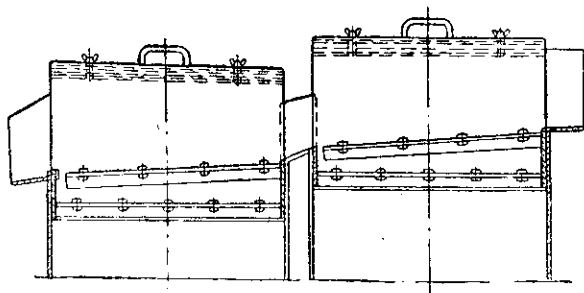


Рис. 33. Грохот и сито отсадочного отделения двухкамерной машины

ком идут в классификатор. Дополнительная вода не вызывает оводнения цикла измельчения.

Степень концентрации, даваемая этой машиной, зависит от содержания сульфидов в руде и находится в пределах 1 : 100 — 1 : 300.

Отсадочные машины рассматриваемой конструкции установлены на золотоизвлекательных фабриках в циклах первичного и вторичного измельчения. Обычно они работают с постелью из стальной буровой дроби при ж:т в поступающей пульпе 1:1. В цикле первичного измельчения окончательное разжижение пульпы составляет около 1,1:1. В концентрат извлекается в обоих циклах до 25% золота от содержания его в исходном продукте; выход концентрата 0,1—0,2%. Регулирование работы машины достигается изменением толщины постели и числа оборотов.

При включении такой машины в цикл измельчения мельница — классификатор производительность ее по исходной руде 200—400 т/сутки на 1 м² поверхности решета.

Концентрат, выдаваемый отсадочной машиной, в случае значительного выхода перечищается на концентрационном столе. Хвосты из этой машины поступают в контрольный классификатор.

Эти отсадочные машины могут употребляться также для извлечения россыпного золота. Характеристика их приводится в табл. 8.

Таблица 8

Характеристика двухкамерных отсадочных машин диафрагмового типа

Показатели	Размер сита, мм		
	200×300	300×450	400×600
Число камер	2	2	2
Площадь, м ²	0,12	0,24	0,48
Производительность, м ³ /час	0,5—1	1—2	2—4
Расход подситовой воды, л/сек	0,7	1,5	3
Число пульсаций в минуту	300	300	300
Амплитуда диафрагмы, мм	5—15	5—15	5—15
Мощность мотора, кВт	0,5	0,8	1,1
Вес машины, кг	450	655	703
Габариты, мм:			
длина	900	1163	1514
ширина	900	850	1060
высота	1530	1953	2033

Весьма существенными преимуществами отсадочных машин при введении их в цикл измельчения являются: 1) небольшое отношение ж:т, что дает возможность избежать разжижения хвостов; 2) большая производительность на единицу поверхности решета; 3) возможность обрабатывать неклассифицированную пульпу; 4) значительный диапазон размера частиц пульпы.

В то же время эти машины мало пригодны для извлечения наиболее тонкой фракции благородных металлов, нередко теряемой с отходами флотации, а иногда и цианирования (последнее — в случае упорных руд). Для извлечения наиболее тонкой фракции этих ценных компонентов и в случае необходимости попутного извлечения их спутников следует применять шлюзы с ворсистым покровом.

На золотонизвлекающих заводах также получила распространение отсадочная машина (завод «Труд» в Новосибирске) с непрерывной разгрузкой концентрата. Такие машины успешно применяются на ряде заводов для извлечения свободного золота¹.

§ 19. Машины с повышенной частотой колебаний решета и их применение к обогащению руд благородных металлов

Исследование возможности применения повышенной частоты колебаний решета для обогащения руд отсадкой является направлением работ последнего времени².

Так, И. М. Нестеровым совместно с работниками одного машиностроительного завода сконструирована отсадочная поршневая машина, имеющая подвижное решето с частотой вибраций до 1500 в минуту и выше, примененная для обогащения колошниковой пыли, пиритных огарков, тонких фракций железных руд и для извлечения благородных металлов.

В отсадочной машине с повышенной частотой колебаний время движения решета в одном направлении обычно принимают равным не более 0,02 сек., а время высокочастотного цикла 0,04 сек. Этому соответствует 1500 вибраций в минуту.

Повышенная частота колебаний решета дает возможность увеличить коэффициент отсадки (т. е. отношение диаметров частиц, одинаково ведущих себя при отсадке) и в ряде случаев извлекать благородные металлы из неклассифицированной пульпы.

Следовательно, если падение частиц в машине повторяется весьма часто и продолжительность его поэтому мала, то расслоение пульпы зависит в большей степени от разницы удельного веса частиц и в меньшей степени — от их крупности.

¹ Более подробно о конструкциях и типах отсадочных машин, изготовляемых на заводах Советского Союза, см. в книге: И. Н. Плаксин, К. Г. Руденко, А. Н. Смирнов, А. В. Троицкий, М. А. Фишман. Технологическое оборудование обогатительных фабрик. Углетехиздат, 1955.

² См. Труды ин-та ГДАН, 1954, т. I, 1956, т. III, Юбилейный сборник Моск. ин-та цветных металлов и золота, 1955, «Цветные металлы», 1949, № 4, Труды II научно-технической сессии ин-та «Механообр», Металлургиздат, 1952.

На рис. 34 показана эта машина. Она состоит из одной камеры с вибрирующим решетом и двумя поршнями, находящимися в боковой стенке отсеков концентрационной камеры. Вода подводится в каждый из двух отсеков камеры; решето по краю в нижней своей части связано с верхней частью корпуса машины

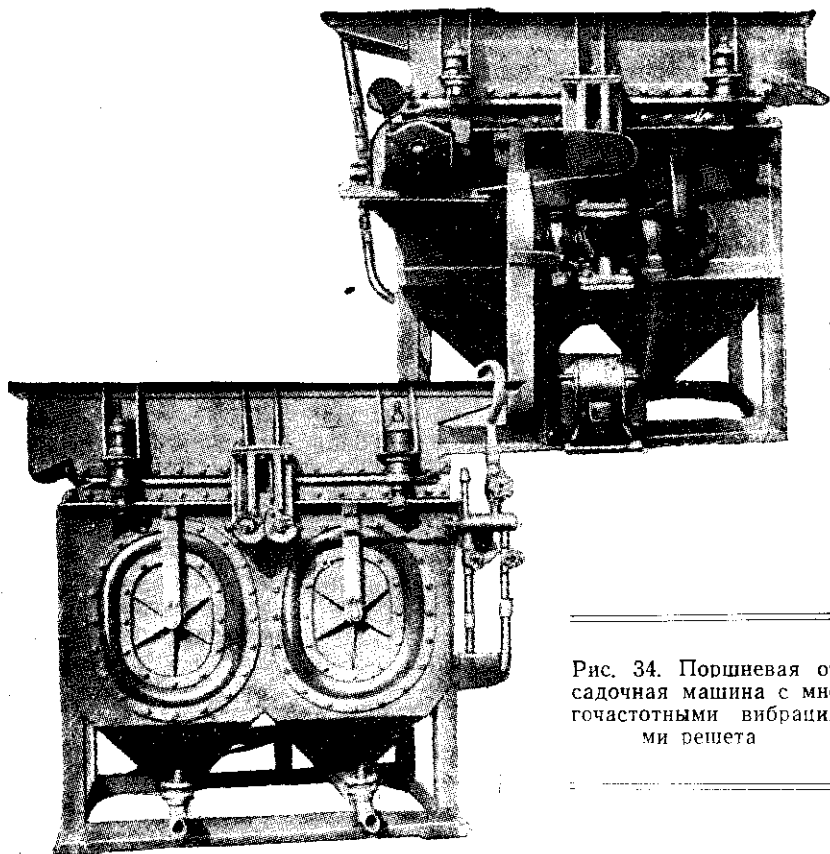


Рис. 34. Поршневая отсадочная машина с многократными вибрациями решета

резиновой диафрагмой. Вибрации решета создаются сбалансированным устройством, состоящим из ведущего и ведомого валов, связанных со стороны привода парой косозубых шестерен. На валах укреплены четыре неуровновешенных груза. При расположении грузов в горизонтальной плоскости центробежные силы уравниваются, при расположении в вертикальной — складываются. Размер решета этой машины (НИМ-5) равен 700×1200 мм, ход поршней — до 15 мм, их рабочая площадь —

0,4 м² при отношении рабочей площади поршней к живому сечению решета 1:1.

Поршни имеют привод от мотора мощностью 1 кВт (1000 об/мин), а решето — от мотора той же мощности, но с числом оборотов 1500 об/мин. Габариты машины: высота 1655 мм, ширина 1300 мм, длина верхней части 1720 мм, нижней — 1355 мм; общий вес ее 960 кг.

Все же конструкция этой машины требует ряда улучшений и не может считаться окончательно разработанной.

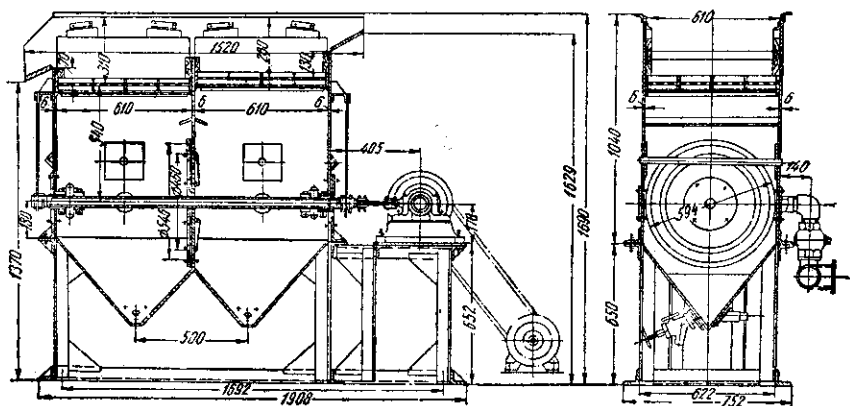


Рис. 35. Многочастотная отсадочная машина с вибрирующей вертикальной диафрагмой

Конструкция многочастотных отсадочных машин разработана институтом Механобр. Эти машины (рис. 35) отличаются тем, что колебания повышенной частоты создаются вертикально поставленной диафрагмой, имеющей форму диска, гибко связанного с перегородкой резиновой шайбой. В центре этого диска с двух сторон его вделаны трубы, образующие горизонтальный шток. Последний связан с универсальным кривошипом. Концы труб, образующих шток, выходят через торцовые стенки корпуса и подвешены на стальных полосах так, что могут перемещаться в горизонтальном направлении. Для подачи воды при постоянном напоре установлен бак на высоте 6—15 м по отношению к уровню решета машины. Зависимость между числом пульсаций и ходом поршня показана в табл. 9.

Характеристика многочастотных машин Механообра приведена в табл. 10. Как показала практика, они могут применяться с частотой пульсаций до 550 в минуту. Аналогичные машины с вибрациями междукламерной вертикальной диафрагмы изготов-

Таблица 9

Частота пульсаций и ход поршня при обычных условиях работы многочастотной отсадочной машины Механобр; 600×600 мм

Ход диафрагмы мм	Частота пульсаций об/мин	Режим
16,0—10,0 10,0—7,5 7,5—4,5	200—250 250—300 300—450	I (обычный)
4,5—3,0 3,0—2,5 2,5—1,5	450—600 600—850 850—1000	
		II (среднечастотный, быстроходный)

ляют в Германской Демократической Республике на заводе им. Э. Тельмана. Они дают удовлетворительные результаты при обогащении отсадкой шламовой фракции после сгущения ее в гидроциклоне.

Таблица 10

Характеристика диафрагмовых многочастотных машин Механобр

Размер решета машины, мм	Число камер	Полезная площадь решета одной камеры м ²	Производи- тельность в зависимости от крупности загрузки т/час	Крупность загрузки мм	Ход эксцентрика (при плавном регули- ровании), мм	
					максим- альный	минимал- ный
200×200	2	0,04	До 0,5	До 5	16	0
600×600	2	0,36	» 12	» 8	16	0

Продолжение табл. 10

Размер решета машины, мм	Количество подрешетной воды при максимальной амплитуде л/сек	Давление подрешет- ной воды мм	Число оборотов рабочего вала в минуту	Вес машины кг	Мощность электро- мотора квт	Степень регулиру- вания вибратора скорости
200×200	До 2	0,6—2,0	600—2500	123	0,25	1:4
600×600	» 5	0,6—2,0	260—3500	765	1,2	—

Извлечение золота и платины из гравитационных концентратов, получаемых из отсадочных машин, со шлюзов, столов и из ловушек, имеет на многих заводах боль-

шое значение для обеспечения быстрого и полного извлечения металла.

Следует отметить, что наряду с применением гравитационных методов обогащения для основного процесса извлечения, они с успехом дополняют амальгамацию и цианирование. На золото-извлекательных заводах выделяют в гравитационный концентрат фракцию золота, с трудом или медленно растворяющуюся в цианистом растворе. Законченность цикла обработки на заводе также зависит от того, насколько успешно обрабатываются концентраты гравитационных процессов обогащения. Это указывает на большое экономическое значение извлечения металла из концентратов гравитационного обогащения, которое само по себе требует небольших затрат и дает возможность быстро получать металл. Гравитационные концентраты амальгамируются непосредственно или после выделения золотой головки на сотрясающемся столе. Богатая головка иногда непосредственно плавится на месте для извлечения металла в слиток. На ряде предприятий это сопряжено со значительными трудностями, поэтому методы переработки гравитационных концентратов непрерывно совершенствуются. Помимо амальгамации, включают концентрационные столы, вводят цианирование в самостоятельном цикле, используют гидроциклоны (Балей), прокаливают гравитационные концентраты (Дарасун) и применяют другие методы в зависимости от вещественного состава концентратов.

Глава V

МЕТОДЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, ОСНОВАННЫЕ НА ИЗБИРАТЕЛЬНОМ ПРИЛИПАНИИ (АМАЛЬГАМАЦИЯ, ФЛОТАЦИЯ и др.)

§ 20. Общая характеристика методов

На избирательном прилипании основано несколько методов обработки руд. Самородные элементы извлекаются из руд или из концентратов путем прилипания к жидкой массе, легко отделяемой от руды (ртуть, амальгама, жир).

Чтобы выделить извлекаемое вещество из этой массы, необходимо изменение физического состояния вещества, примененного для извлечения — отгонка ртути или нагревание до полного расплавления жира. Наиболее распространенным процессом, основанным на избирательном прилипании, является амальгамация, состоящая в извлечении частиц металлов ртутью из рудной пульпы. Ртуть, соприкасаясь с частицами металла, избирательно смачивает их на границе раздела с водной фазой. Первый момент улавливания металла состоит в смачивании ртутью или в прилипании к ней, за ним следует образование амальгамы вследствие диффузии ртути в частицы извлекаемого металла.

Для обогащения, основанного на избирательном прилипании, наиболее существенное значение имеет избирательное смачивание на границе раздела трех фаз, возникающее в результате особенностей состояния поверхности минерала, извлекаемого в жидкую фазу или во флотационный концентрат. Состояние поверхности и ее свойства могут быть изменены после обработки реагентами-собирателями, создающими гидрофобный слой на поверхности флотируемых минералов, или другими реагентами, подготавливающими минерал к амальгамации.

Следовательно, несмотря на различие самих методов, способы их осуществления зависят от характеристики поверхности благородных металлов и некоторых их соединений.

§ 21. Состояние поверхности благородных металлов и их минералов

Поверхность металлов и сплавов самородных металлов, встречаемых в виде минералов, сульфидных минералов и многих других веществ, покрыта адсорбированными и химически закреп-

ленными веществами, являющимися продуктами взаимодействия поверхности этих минералов с окружающей их средой. Наиболее активными компонентами окружающей среды являются кислород и вода, поэтому поверхность металлов, их сплавов и соединений обычно покрыта кислородной или кислородно-гидратной пленкой. Как показывают экспериментальные работы¹, действие кислорода на поверхность металлов, их сплавов и сульфидов может быть следующее: адсорбция газа, особенно химическая, адсорбция с фиксированием кислорода, образование более устойчивого мономолекулярного слоя окисла и, наконец, окисление с образованием на поверхности пленки окислов. Иногда рост последней за счет диффузии кислорода вглубь или, наоборот, путем «выворачивания» атомов металла из нижележащих слоев металла происходит на довольно значительную глубину.

В зависимости от средства данного металла или компонента минерала к кислороду последний действует на поверхность в определенной последовательности. Так, поверхность золота на границе вода — воздух заметно не окисляется с образованием оксидной пленки. Такая пленка была установлена в 1934 г. фотографическим путем на сплаве 90% золота с 10% серебра (Плаксин и Кожухова), а в 1935 г. — по методу поляризации отраженного света на чистом золоте (Мюллер и Лев)².

Эту пленку можно удалить восстановлением при выделении водорода и частично — растворителями. Возможно, что в ее состав и входят в малой степени окислы золота.

На поверхности чистого серебра по изменению смачиваемости можно наблюдать ряд стадий взаимодействия с кислородом. Ход адсорбции кислорода и окисления серебра изучен П. Д. Данковым с сотрудниками³.

Толщина пленок и скорость их образования различны для различных металлов. Свежеочищенная поверхность железа становится пассивной в течение всего 8 сек., первая грань решетки окисла железа образуется при 20° за 0,05 сек., а никеля — за 0,95 сек. Для таких легкоокисляемых металлов, как железо, никель и алюминий, толщина пленки, пассивирующей поверхность, составляет около $20\text{--}50 \cdot 10^{-8}$ см; для железа иногда она достигает $60\text{--}80 \cdot 10^{-8}$ см.

Таким образом, фиксация кислорода на поверхности метал-

¹ И. Н. Плаксин. Известия АН СССР, ОТН, 1950, № 12; 1955, № 1. И. Н. Плаксин и С. В. Бессонов. ДАН СССР, 1948, т. 61, № 5; 1949, т. 66, № 1.

² W. J. Müller, F. Löw. Über die Existenz einer Oxid-Schicht auf Gold. Berichte d. Deut. chem. Gesell., 68, 1935, № 5, 989.

³ П. Д. Данков, Д. В. Игнатов, Н. А. Шишаков. Электронографические исследования окисных и гидроокисных пленок на металлах. Изд. АН СССР, 1953, стр. 167—169.

ла, сплава или сульфида металла начинается с адсорбции, обычно она происходит весьма интенсивно вследствие химической адсорбции и в большинстве случаев приводит к образованию окислов и других продуктов окисления.

На основании работ последнего времени¹ можно представить себе характер возникновения естественной гидрофобности самородных металлов и сульфидных минералов, являющейся причиной быстрого разрыва гидратной прослойки при прилипании благородных металлов к ртути или к пузырьку воздуха.

Свежеобнаженная поверхность самородных металлов, сульфидных и некоторых других минералов в момент ее обнажения не гидрофобна. Адсорбция кислорода, происходящая весьма быстро, иногда мгновенно, может сделать поверхность минерала в той или иной степени естественно гидрофобной.

Вследствие возникающей в результате адсорбции кислорода гидрофобности некоторые минералы способны флотировать без реагентов-собирателей, но иногда у этих минералов лишь несколько снижается степень первичной гидрофильности.

Вслед за адсорбцией начинается химическое взаимодействие кислорода с поверхностью металла или сульфида, в результате которого поверхность сульфидов окисляется, прилипание металлов к ртути или к пузырькам воздуха ухудшается.

На самородное золото влияет окисление менее благородных примесей, входящих в его состав. При флотации в отсутствие собирателя это приводит к понижению флотируемости², при амальгамации даже самое начальное окисление вызывает ухудшение смачивания ртутью, а следовательно, и прилипания к ней. Это является общим свойством, которое проявляется во всех процессах извлечения или обогащения, основанных на избирательном смачивании поверхности на границе раздела двух фаз.

В обычных условиях флотации благородных металлов и сульфидных минералов собиратель взаимодействует с поверхностью твердого тела после предварительного кратковременного воздействия на нее кислорода. Максимальная гидрофобизация поверхности при действии собирателя достигается тем быстрее, чем выше адсорбционная и химическая активность данного вещества по отношению к кислороду. Это отчетливо наблюдается как при измерении краевых углов на металлах, так и при определении плотности слоя собирателя методом радиоактивных индикаторов³.

¹ С. В. Бессонов и И. Н. Плаксин. Известия АН СССР, ОТН, 1954, № 1.

² Для флотации с собирателем начальное воздействие кислорода значительно улучшает закрепление реагента на поверхности минерала.

³ И. Н. Плаксин и С. П. Зайцева. ДАН СССР, 1955, т. 101, № 4. Известия АН СССР, ОТН, 1956, № 7.

§ 22. Теория амальгамации

Теория процесса амальгамации основана на изучении смачивания частиц металла ртутью и следующей за этим диффузии ее в частицы извлекаемого металла, а также на изучении некоторых побочных явлений, как например, растворения в ртути весьма небольшого количества извлекаемого металла. Из амальгамы извлекаемый металл получают довольно просто, в то время как из флотационного концентрата — путем металлургического передела.

При соприкосновении чистой поверхности металла со ртутью поверхностная энергия системы понижается в результате возникновения одной поверхности раздела металла и ртути вместо двух: металл — вода, ртуть — вода. При этом гидратная прослойка, мешающая соприкосновению металла со ртутью, разрывается. Быстрому растеканию ртути по поверхности золота способствует понижение поверхностной энергии на границе раздела фаз. В поверхностном слое амальгамируемого металла образуются соединения со ртутью — меркуриды и в результате действия межатомных сил выделяется теплота экзотермической реакции.

Вследствие этого капля ртути весьма энергично расплывается по пластинке золота, и краевой угол со стороны воды составляет около 160° , что значительно превышает все известные максимальные краевые углы во флотации¹.

Из числа всех металлов легче всего амальгамируется золото. Большая часть благородных металлов непосредственно не амальгамируется. Серебро и платина занимают промежуточное положение между золотом и большей частью благородных металлов, однако некоторые благородные металлы (например, медь) легче амальгамируются, чем платина.

Способность металла смачиваться ртутью определяется свойствами пленок, образующихся на его поверхности в результате действия кислорода. Последний пассивирует поверхность металла, находящуюся в контакте с воздухом и водой. Пленка на золоте тоньше, чем пленки на других металлах, и может быть обнаружена только специальными методами исследования. После удаления этой пленки восстановлением водородом или анодным растворением она снова образуется при действии кислорода, но значительно медленнее, чем на поверхности других металлов.

Растекание капли ртути по поверхности серебра свидетельствует о наличии на ней незаметной твердой пленки. Некоторые

¹ Смачивание золота, его сплавов и других самородных металлов определяется величиной краевого угла смачивания, который обычно выражают через величину косинуса. Поэтому для обозначения смачивания положительным знаком косинуса краевого угла, а несмачивания — отрицательным знаком, краевой угол в экспериментальных исследованиях амальгамации измеряют обычно со стороны ртути.

растворители, например разбавленные кислоты, удаляют в той или иной мере оксидную пленку. На поверхности платины имеется более плотная пленка, удаляемая только активацией водородом; еще труднее удалить пленку с поверхности неблагородных металлов, которые непосредственно ртутью не смачиваются.

При разламывании некоторых металлов под ртутью обнажается свежая поверхность кристаллитов, которая тотчас же амальгамируется. При рассматривании изломов в лупу хорошо видна прилипшая ртуть. Аналогичные явления наблюдаются при разрезании в ртути натрия или калия, окисленных с поверхности. При образовании амальгамы щелочного металла выделяется значительное количество тепла, отчего происходит вспышка. Но до разрезания кусок поверхностно окислившегося металлического натрия плавает на ртути, не реагируя с ней, что указывает на наличие пленки на поверхности натрия.

Амальгама натрия способна энергично амальгамировать многие металлы вследствие активации (выделяющимся водородом) поверхностей, в контакте с которыми она находится.

Амальгама цинка образуется при растирании его со ртутью, при этом обнажается чистая поверхность металла, свободная от пленки окиси цинка.

Исследование системы золото — ртуть приводит к заключению о существовании соединений золота со ртутью и твердого раствора ртути в золоте, содержащего 16,7% ртути. Характерной особенностью этой системы является малая растворимость¹ в ртути золота или, вернее, димеркурида золота, не превышающая при обыкновенных температурах 0,2%.

Когда мелкие частицы золота проходят вместе с водой и измельченной рудой по амальгамированной поверхности ртути или сравнительно короткое время соприкасаются с поверхностью ртути внутри измельчающих или амальгамационных аппаратов, решающим фактором успешной амальгамации является смачивание ртутью (или полужидкой амальгамой) поверхности металлических частиц на границе с водой, которое в значительной степени обеспечивает извлечение. Если частицы золота не смачиваются ртутью, то они легко уносятся водой. В таком случае только более длительное погружение частиц золота в ртуть с одновременным перетиранием может обеспечить начало амальгамации.

Хорошо смачивается ртутью чистое золото. Введение в сплав с золотом 10% серебра заметно понижает смачиваемость. Часть высокосеребристых сплавов золота легко пассивируется и не смачивается ртутью без активации поверхности.

¹ Формулы для расчета растворимости благородных металлов в ртути при разных температурах приведены в работе Смирнова и Каковского, Известия АН СССР, ОТН, 1957, № 11.

Как показывают экспериментальные работы¹, величина краевого угла и время смачивания являются функциями не только состава сплава, но также и условий подготовки его поверхности (определяющих степень пассивирования).

Адсорбция кислорода и последующее окисление снижают смачиваемость.

Улавливание самородных, а также поверхностно амальгамированных частиц золота и серебра при амальгамации основано на избирательном смачивании ртутью. Другие минеральные частицы не смачиваются ртутью, и в силу этого в ртутную фазу переходят только благородные металлы.

Как показывают наблюдения над золотинами, в которые с поверхности впрессована минеральная пыль, эти золотины не смачиваются ртутью или смачиваются весьма медленно.

При сочетании амальгамации с измельчением в шаровой мельнице, работающей в замкнутом цикле с классификатором, предварительное измельчение, хотя бы и мокрое, но заканчивающееся до поступления руды в амальгамационные аппараты, дает пониженное извлечение. Наоборот, амальгамация, осуществляемая одновременно с измельчением, оказывается значительно эффективнее в результате действия ртути на свежееобнаженные поверхности золотых частиц.

Тонкая пленка, состоящая из адсорбированного кислорода и окислов самого металла или из других соединений, всегда покрывает частицы самородных серебра и меди. Она отсутствует только на свежееобнаженной (излом) или полученной восстановлением поверхности металла. Серебро и медь легче, чем в обычных условиях, амальгамируются в момент восстановления химическими реагентами.

Последнее свойство раньше использовали для интенсивной амальгамации серебряных руд. Медь, если она присутствует, иногда переходит в состав амальгамы, что вызывает расстройство процесса на амальгамационной фабрике.

Ввиду указанных свойств серебра для извлечения его почти не применяли амальгамацию, основанную на улавливании смачиванием металлических зерен. Если же его и извлекали таким способом, то лишь попутно с золотом — преимущественно в качестве компонента зерен самородного металла. Для извлечения серебра амальгамацией применяют специально разработанные методы.

Амальгама, получаемая в производственных условиях, представляет собой дисперсную систему. Жидкая фаза последней — это раствор различных металлов в ртути (весьма невысокой кон-

¹ И. Н. Плаксин, М. А. Кожухова. Известия Ин-та платины и других благородных металлов АН СССР, 1936, т. 13.

центрации). В жидкой фазе диспергирована твердая фаза, состоящая из лигатурных металлических частиц, полностью или частично химически соединенных со ртутью.

Состав твердой части амальгамы, получаемой из жидкой отжимом избытка ртути, колеблется в широких пределах, нередко отношение золота к ртути в твердой части амальгамы бывает близко 1 : 2.

Амальгамы, образованные мелкими частицами золота, содержат больше ртути, чем образованные крупными частицами, так как мелкие частицы удерживают значительное количество ртути на большой поверхности дисперсной фазы. С увеличением содержания в золоте серебра повышается содержание ртути в отжатой амальгаме.

Состав и состояние поверхности ртутной фазы оказывают большое влияние на скорость смачивания ртутью, а следовательно, и на извлечение золота амальгамацией.

Химически чистая ртуть слабее амальгамирует, чем содержащая золото и серебро, так как небольшие количества золота и серебра, растворенные в ртути, улучшают смачивание. Это свойство имеет большое значение при серебрении медных амальгамационных листов перед натиркой ртутью. При этом улучшается смачивание частиц улавливаемого металла, кроме того, серебро, заменяя в амальгаме медь, предотвращает образование поверхностной пленки окислов меди или других неблагородных металлов, входящих в состав непосеребренных листов. Избыток благородных металлов свыше их растворимости не вызывает улучшения смачиваемости.

Малые количества свинца и меди способствуют амальгамации. Цинк улучшает смачиваемость, если амальгамация происходит в кислом растворе; в других случаях пленка окиси цинка сильно мешает смачиванию. При содержании в ртути свыше 0,1% меди или свинца она мало пригодна для амальгамации.

Повышение смачиваемости при содержании примесей до указанного предела объясняется понижением поверхностного натяжения ртути. Дальнейшее увеличение содержания примесей и введение благородных металлов в амальгаму, естественно, не вызывают образования на ней пленки окислов. Присутствие же тяжелых металлов даже в количестве выше небольшой доли процента приводит к образованию пленки окислов, ухудшающей смачивание.

Смачивание значительно улучшается в случае поляризации поверхности ртутной фазы¹. Изменение времени смачивания золотин в зависимости от отрицательной поляризации поверхности

¹ И. Н. Плаксин и М. А. Кожухова. Известия сектора платины и других благородных металлов АН СССР, 1938, т. 15.

ртути и средние значения, выведенные для одинаковых условий, изображены на диаграмме (рис. 36).

Быстрое возрастание скорости смачивания и соответственно уменьшение времени смачивания происходят при изменении разности потенциалов в пределах от 0 до 1 в. Смачиваемость в чистой воде при поляризации поверхности ртути меньше, чем в растворах электролитов. Эти кривые, характеризующие зависимость

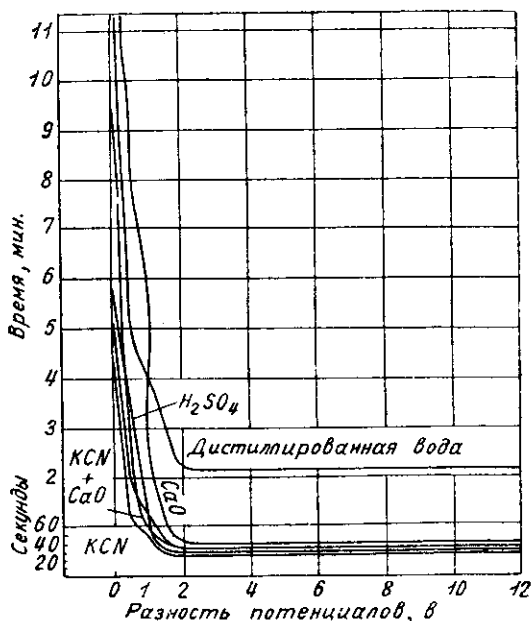
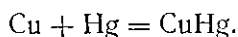
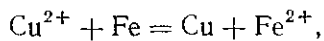


Рис. 36. Влияние отрицательной поляризации поверхности ртути на время смачивания золотин

скорости смачивания от поляризации, соответствуют представлениям об электрокапиллярных явлениях. Перенапряжение водорода на ртутной поверхности достигает довольно значительной величины. При соприкосновении частицы золота со ртутью водород восстанавливается на поверхности золота и соприкасающейся с ней ртути, вследствие чего поверхность золота активизируется и в результате изменения поверхностного натяжения к частице золота притекает ртуть со стороны окружающих участков. Ввиду происходящей активации поверхности металла этот метод может быть применен и для амальгамации платины. Присутствие в водном растворе адсорбирующихся на заряженной поверхности ртути ионов электролитов вызывает смещение максимума элек-

трокапиллярной кривой и понижение поверхностного натяжения ртути. Электролиты значительно больше ускоряют смачивание золота в том случае, если разность потенциалов двух электродов превышает 1 в. Начиная с разности потенциалов, равной 2 в, скорость смачивания остается постоянной.

Загрязнения амальгам. Медь в кусках довольно трудно амальгамируется, но свежевосстановленная быстро смачивается ртутью. Так, медь, восстановленная металлическим железом из водного раствора медного купороса, весьма быстро амальгамируется с образованием медной амальгамы. Это происходит при употреблении для амальгамации рудничной воды или при амальгамации руд, содержащих растворимые соли меди. При нейтральной или кислой реакции раствора происходят реакции взаимодействия с металлическим железом (как на дробящих поверхностях, так и при действии мелкоизмельченного железа):



Свежевосстановленная медь быстро амальгамируется; с медной амальгамой теряется ртуть, а с ней и некоторое количество золота.

При введении извести или другой щелочи из воды удаляются ионы меди и исключается возможность образования медной амальгамы.

Переход железа в амальгаму также приводит к расстройству амальгамационного процесса.

На амальгамационных фабриках известны случаи образования «железных амальгам». Иногда получаются амальгамы, сильно притягивающиеся магнитом и затрудняющие процессы выделения и очистки золота. Магнитная амальгама образуется при питании аппаратов для измельчения и амальгамации минерализованной водой, содержащей ионы меди. На поверхности отдельных частиц железа образуется пленка восстановленной меди, которая тотчас амальгамируется. Так возникает суспензия железа в медной амальгаме.

§ 23. Амальгамация платины

Поверхность платины пассивируется в большей степени, чем поверхность золота и серебра; однако она может быть легче активирована, чем поверхность железа. Поверхность платины, вполне свободная от пленки адсорбированного кислорода и окислов, легко смачивается ртутью.

Водород, выделяющийся при электролизе на поверхности платинового катода, быстро делает ее способной смачиваться

ртутью как в условиях активации водородом в момент соприкосновения со ртутью, так и после активации (без извлечения из раствора) при погружении в слой ртути, налитой на дно ванны.

Если науглероженную (хрупкую) платиновую проволоку сломать под поверхностью ртути, то поверхность излома будет амальгамироваться аналогично стали.

В лабораторных условиях амальгама платины может быть получена при действии 1%-ной натриевой амальгамы на нейтральный концентрированный раствор хлорной платины.

Амальгаму платины впервые получил А. А. Мусин-Пушкин (1797 г.). Исследование системы платина — ртуть, произведенное И. Н. Плаксиным и Н. А. Суворовской (1940 г.), показало наличие твердого раствора ртути (до 23%) в платине и трех меркуридов платины, разлагающихся при нагревании. Наибольшее содержание ртути в химическом соединении 50%, растворимость платины в ртути при 17° равна 0,02%.

В промышленной практике существуют три основных метода амальгамации платины: 1) амальгамация в кислой среде цинковой амальгамой (в раствор иногда вводят сернокислую медь); 2) электроамальгамация; 3) амальгамация в хлорной воде цинковой амальгамой с последующей регенерацией раствора, выходящего из амальгамационных аппаратов, электролизом.

Амальгамация в кислой среде цинковой амальгамой впервые была предложена И. И. Варвинским, который в тридцатых годах XIX в. в Горном журнале описал активную амальгамацию в применении к золоту (серной кислотой в присутствии железа) и образование амальгамы иридия. Захер в 1918 г. применил ее с добавлением медного купороса. Этот метод применялся на ряде фабрик в Южной Африке и одно время на уральских фабриках.

Платиновый концентрат обрабатывают в бочке при перемешивании с цинковой амальгамой в разбавленном растворе серной кислоты (и иногда — сернокислой меди). При переходе цинка в раствор на поверхности платины выделяется водород.

Поверхность платины в обычных условиях загрязнена весьма тонким слоем окислов, адсорбированного кислорода и других веществ. При растворяющем действии серной кислоты удаляются некоторые окислы неблагородных металлов (например, железа) и в небольшой степени — часть окисленной пленки платины. Водород, выделяющийся на поверхности, активирует ее, удаляя адсорбированный кислород и тонкую пленку окиси.

Вслед за смачиванием поверхности платины происходит пропитывание платиновых частиц ртутью. Диффузия ртути в платину идет довольно медленно, и многие частицы поэтому остаются только поверхностно амальгамированными. Платина при амальгамации в еще меньшей степени растворяется в ртути, чем золото: при обыкновенной температуре растворимость платины

в ртути в 8 раз меньше, чем золота. В 1 кг ртути, отжатой от платиновой амальгамы, остается в растворенном состоянии около 0,2 г платины.

Для повышения извлечения иногда добавляют сернокислую медь, которая восстанавливается цинком и покрывает зерна платины. Пленка свежевосстановленной меди легко поддается амальгамации.

Платина некоторых месторождений плохо поддается амальгамации, например железистая платина, которая характерна для ряда месторождений Урала. Концентраты, содержащие зерна железистой платины, дают относительно низкое извлечение (50—60%), поэтому такую платину перед амальгамацией обрабатывают слабым (около 0,5%) раствором серной кислоты для удаления слоя окислов железа¹.

В результате этой обработки можно достигнуть извлечения платины до 98%.

Тот же принцип — активация поверхности частиц, которая приводит к смачиванию ртутью, лежит в основе второго метода — электроамальгамации платины. Третий метод, также основанный на активации поверхности платины при действии цинковой амальгамы, предложен еще в 1928 г., но до настоящего времени применяется весьма редко.

Переходу металлов в амальгаму вследствие смачивания ртутью способствует: 1) обнажение свежих поверхностей частиц металла, вкрапленных в руду, и немедленное приведение их в соприкосновение со ртутью; 2) обработка загрязненных поверхностей металлов специальными реагентами для снятия пленки, мешающей смачиванию; 3) активация поверхностей металлов путем удаления с них адсорбированного кислорода и восстановления пленки окислов, имеющейся на поверхности всех металлов и сплавов; 4) образование на поверхности частиц вспомогательных пленок свежевосстановленного металла, хорошо смачивающегося ртутью.

Можно сформулировать следующее правило амальгамации: частицы самородных металлов или другие металлические частицы, поступающие в амальгамационные аппараты, переходят в амальгаму в том случае, если они подготовлены к смачиванию путем обнажения свежих поверхностей очищением, активацией или осаждением слоя другого металла.

В результате смачивания ртутью образуются амальгамы извлекаемого металла, т. е. химические соединения (иногда — твердые растворы) извлекаемого металла и ртути.

¹ И. Н. Плаксин и С. М. Штамова. Известия Ин-та платины АН СССР, 1933, т. II.

§ 24. Методы амальгамации и аппаратура

Имеются следующие способы улавливания золота ртутью или амальгамированной поверхностью металла: 1) внутренняя амальгамация, при которой улавливание происходит внутри измельчающих аппаратов одновременно с измельчением руды в бегунных чашах, толчеях, шаровых и галечных мельницах; 2) наружная (или внешняя) амальгамация, при которой улавливание происходит вне измельчающих аппаратов (на шлюзах, в амальгаматорах); этот вид амальгамации может применяться в цикле измельчения, если амальгамационные аппараты установлены между мельницей и классификатором.

В настоящее время амальгамация как самостоятельный метод улавливания золота из измельченной руды утрачивает свое значение. Это объясняется прежде всего развитием цианистого процесса и методов гравитационного обогащения золотых руд; кроме того, бегунные чаши и толчеи, широко применявшиеся как измельчающие аппараты при обработке золотых руд, в настоящее время почти вытеснены шаровыми мельницами. Бегунные чаши расходуют в 1,5—2 раза больше энергии и воды, чем шаровые мельницы, и занимают большую площадь. Непосредственная амальгамация заменяется обогащением золотых руд на шлюзах и отсадочных машинах с последующей обработкой богатых концентратов амальгамацией в бочках или чанах. Это облегчает последующий процесс цианирования. Как главный процесс амальгамация применяется только на мелких предприятиях при извлечении золота из кварцевых и окисленных руд.

Процесс внутренней амальгамации заключается в непосредственном улавливании частиц золота поверхностью ртути в момент удаления с поверхности руды минеральной оболочки.

При внутренней амальгамации ртуть чаще всего заливают в аппарат; иногда внутри бегунных чаш или других аппаратов подвешивают амальгамированные медные листы.

Количество заливаемой ртути и промежутки времени между заливками определяются: характером руды, содержанием золота и условиями ведения процесса. Для каждой руды эти факторы устанавливаются преимущественно по данным практики и лишь отчасти — по результатам исследований. Отношение количества заливаемой ртути к содержанию золота в обрабатываемой руде обычно составляет от 3 : 1 до 6 : 1, а иногда и выше.

Если при обработке руд значительное количество ртути теряется вследствие пемзования (например, при обработке сурьмянистых и мышьяковистых руд), то ее заливают небольшими порциями и съем амальгамы доводят до 2—3 раз в сутки. При заливке ртути большими порциями и при более редком съеме ртуть, а с ней и амальгамированное золото выносятся из аппа-

рата. Вследствие значительных интервалов в подаче ртути амальгамация через некоторое время почти прекращается до следующей заливки. Перед заливкой ртуть отвешивают в тарированный сосуд. Заливку ведут через интервалы от 1 до 2 час., иногда этот интервал уменьшают до $\frac{1}{4}$ часа или увеличивают до 3 часов.

Обычно количество заливаемой ртути берут в 2—5 раз больше того, которое остается в отжатой амальгаме. Для амальгамации крупного золота следует заливать ртуть в отношении к золоту как четыре—шесть к одному, а для мелкого шесть—десять к одному.

Для автоматической подачи ртути иногда применяют питатели. Питатель имеет форму закрытого цилиндрического сосуда с краном внизу, вращающимся от червячной передачи, приводимой в движение от общей трансмиссии или небольшого электромотора (рис. 37).

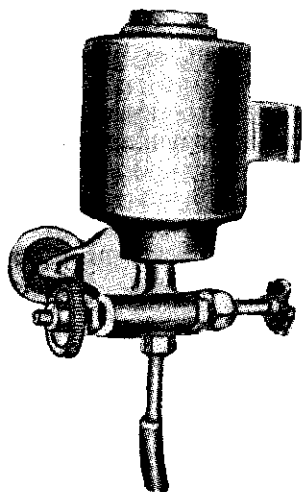


Рис. 37. Питатель ртути

Сполоск (или сьем) амальгамы производят по накоплению ее в амальгамационном аппарате. Перед сполоском прекращают подачу руды и начинают «выхаживать» чашу или корыто, т. е. по возможности промывают и удаляют оставшуюся в них руду. Затем останавливают аппарат и выбирают смесь амальгамы и песка. Иногда эту смесь, оставшуюся на дне аппарата, смывают струей воды на амальгамационный шлюз. После сполоска амальгаму отмывают от песка. На больших амальгамационных фабриках для этого устанавливают специальные промывочные чаши.

Бегунные чаши являются измельчающими приборами, но устройство и работа их должны рассматриваться в связи с процессом амальгамации, так как в настоящее время в золотой промышленности их применяют исключительно для извлечения золота амальгамацией. Устройство наиболее распространенного типа бегунной чаши показано на рис. 38, а техническая характеристика приведена в табл. 11.

Наряду с двухбегунными применяются трехбегунные чаши с большим числом оборотов, чем у двухбегунных. Такие чаши могут работать при 17—18 об/мин, при амальгамации бортовых листов суточная производительность их достигает 55—60 т.

Производительность бегунных чаш зависит от характера обрабатываемой руды, размеров ее кусков, числа оборотов в еди-

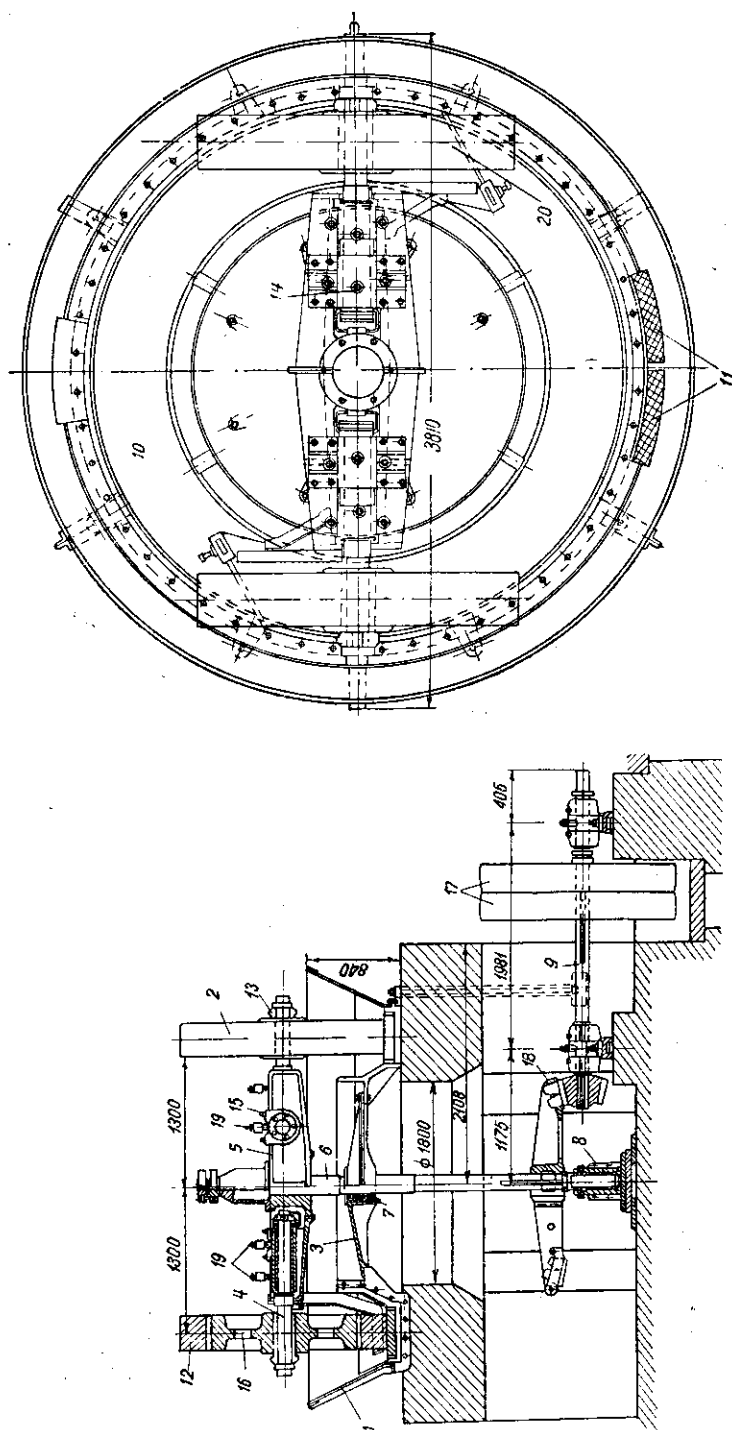


Рис. 38. Бегунная чаша утяжеленного типа:

1 — чаша; 2 — бегун (или жернов); 3 — крестовина; 4 — ось; 5 — каретка; 6 — вертикальный вал; 7 — стакан вала; 8 — подшипник; 9 — приводной вал; 10 — вкладыш; 11 — отверстие для выгрузки, закрытое сетками; 12 — бандаж; 13 — упорные кольца; 14 — поперечные цапфы; 15 — отверстие для навешивания утяжеляющего сектора; 16 — шпиком; 17 — шпиком; 18 — зубчатая передача; 19 — маслянка; 20 — гребки

Таблица 11

Типизированные бегунные чаши

Диаметр чаши мм	Диаметр и ширина бегуна мм	Число оборотов в минуту	Потребная мощность квт	Вес т	Габариты, мм		
					длина	ширина	высота
1800	900×200	16	4,0	3	3500	2500	2600
2400	1300×250	14—16	6,2	11,6	4400	3000	3500
3600	1800×300	12—16	13,0	24,8	5600	3800	4100

ницу времени, веса бегунов, их размеров, размеров площади вкладышей, величины и формы отверстий сетки, количества поступающей воды и способа подачи руды.

Для повышения производительности бегунных чаш необходимо предварительно дробить руду и регулярно подавать ее с водой в чашу. Кроме того, необходимо следить за тем, чтобы число оборотов бегунов не было ниже допустимого и соответствовало конструкции данной чаши. Тихоходные бегуны делают до 14—16 об/мин; скорость вращения быстроходных бегунов до 30 об/мин, а иногда и выше.

Применение предварительного дробления и методов работы новаторов производства дало возможность при загрузке чаши рудой с размером кусков менее 25—15 мм достигнуть увеличения производительности на 20—30%. На других бегунных фабриках достигнуто увеличение производительности двухбегунной чаши до 60 т в результате предварительного дробления руды до 50 мм и увеличения числа оборотов бегунов до 16 (при обычной крепости кварцевой руды).

Для достижения наивысшей производительности имеет большое значение поддержание оптимальной толщины слоя руды на поверхности вкладышей чаши. Подвеска на бортах чаши амальгамированных листов в ряде случаев дает возможность значительно повысить скорость вращения бегунов и увеличить производительность без опасения за снос ртути, который наблюдается при заливке в чашу. Отношение общего количества воды, поступающей как в чашу, так и на листы, к количеству руды обычно равно от 10:1 до 14:1. Оно зависит от свойств руды и от конструкции чаши. Для глинистых руд и для руд, содержащих тяжелые минералы, необходимо большее количество воды, чем для кварцевых.

Руда в бегунные чаши загружается механически питателями или вручную. Недостатком питателей обычного типа является неравномерная подача руды. Более целесообразным устройством можно признать центральный питатель. Он устанавливается на

каретке чаши и представляет собой воронку с широкими трубами, по которым руда поступает под каждый бегун (рис. 39).

Наружная амальгамация. Извлечение золота наружной амальгамацией производится обычно на амальгамированной поверхности медных листов, смонтированных на наклонных деревянных столах, называемых шлюзами. Наружную амальгамацию в современной практике применяют значительно чаще внутренней. Обычно внутренней амальгамации сопутствует наружная. Пульпа, выходящая из аппаратов для внутренней амальгамации, поступает на поверхность амальгамационных шлюзов, которые имеют закраины, не дающие пульпе переливаться. Шлюзы могут быть как сплошные, так и с несколькими уступами. В конце шлюза обычно помещают ловушку для ртути и амальгамы; на бегунных фабриках, кроме того, между уступами шлюзов помещают промежуточные ловушки. Эти ловушки имеют боковые люки, закрывающиеся крышками. Шлюзы ставят непосредственно за измельчающими аппаратами (при бегунных чашах и толчеях) или на некотором расстоянии от них (при шаровых и стержневых мельницах). В последнем случае пульпа поступает на шлюз по трубам через распределитель. Шлюзы покрывают амальгамированными листами (обычно медными), длина которых 1,5—2 м, а ширина 0,7—1 м. На больших предприятиях в настоящее время применяют сплошные шлюзы и ступенчатые без промежуточных ловушек. Их устанавливают тогда, когда стремятся к максимальному извлечению золота амальгамацией.

Пороги между уступами способствуют перемешиванию пульпы, отчего увеличивается площадь соприкосновения с амальгамированной поверхностью листов. Расстояние между уступами до 0,7 м, высота падения пульпы с верхней ступени уступа на следующую 40—50 мм.

Более длинные амальгамированные листы удобнее для ухода за ними и для съема амальгамы; с той же целью шлюзы иногда делают по длине на 2—3 отделения.

Обычно рекомендуются шлюзы с двумя-тремя поперечными карманами, вделанными в шлюз (рис. 40). Особенностью их является относительно небольшая длина (4—6 м), а также применение посеребренных медных листов (с наложением 150—300 г серебра на 1 м² поверхности листа). Размеры основных четырех типов шлюзов с их характеристикой приведены в табл. 12.

Ртуть натирают на листы электролитной меди или на посеребренные медные листы. Толщина медных листов около 3 мм. Листы, помещаемые внутри измельчающих аппаратов, делают большей толщины (около 6 мм), учитывая истирание их поверхности.

Таблица 12

Основные типы амальгамационных шлюзов (Гипрозолото)

Тип шлюза	Рабочие размеры			Число карманов	Вес металлических деталей, кг	Объем дрезна, м ³	Габариты, мм		
	ширина, м	длина, м	площадь, м ²				ширина	длина	высота
Одинарный . .	1	4	4	2	300	1,7	1200	5060	1600
» . .	1,4	4,2	5,8	3	400	2,0	1600	5540	1600
Двойной . . .	2	4	8	3	500	2,2	2200	5060	1900
» . . .	2	6	12	3	700	2,8	2200	7330	1900

Обычный наклон шлюзов в пределах $\frac{1}{6}$ — $\frac{1}{12}$, в редких случаях он понижается до $\frac{1}{24}$. Наклон шлюза зависит от характера

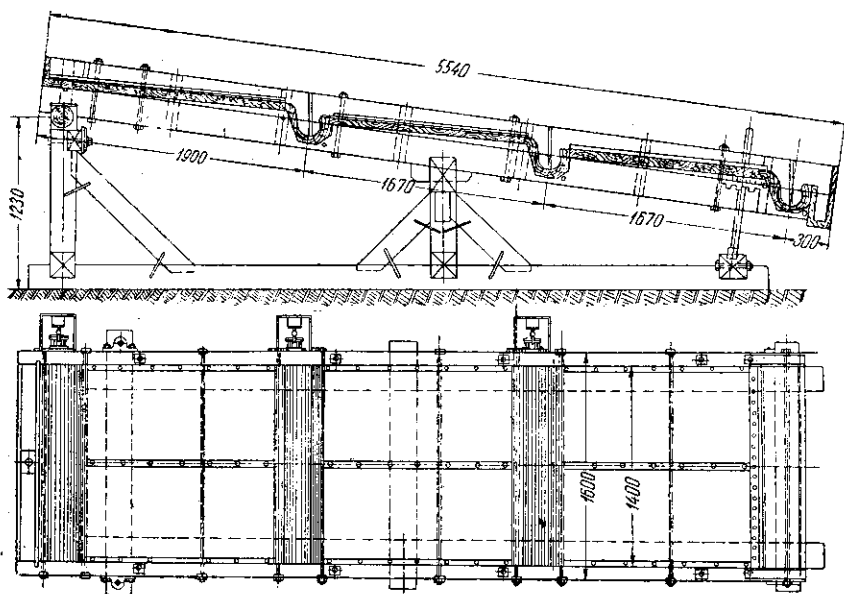


Рис. 40. Амальгамационный шлюз малого размера с уступами

руды и отношения ж : т в пульпе. Основные условия правильной работы шлюза создаются регулированием наклона шлюза и количества поступающей воды.

При обработке глинистых руд требуется большее количество воды при меньшем уклоне шлюза. При значительном содержании в руде сульфидов и других тяжелых минералов необходим больший уклон шлюза и большее отношение ж : т.

Условия течения пульпы должны быть такими, чтобы поток пульпы не откладывал твердую ее часть, т. е. не создавал заиливания. Разжижение пульпы должно быть таково, чтобы частицы золота опускались до поверхности шлюза и свободно соприкасались с амальгамированной поверхностью. Слишком сильно разжиженные пульпы, содержащие тяжелые минералы, расслаиваются на компоненты, и тяжелые минералы оседают на амальгамационные листы.

Минимальное количество воды, обеспечивающее нормальную работу шлюзов, можно принять равным 4 : 1. Иногда работают и при отношении 3 : 1.

Площадь амальгамационных шлюзов на фабриках обычно составляет 0,25—0,50 м² на 1 т суточной производительности по руде; производительность таких шлюзов равна 2—4 т руды в сутки на 1 м² поверхности листов. В тех случаях, когда амальгамация предназначается только для извлечения крупного золота, перед последующими процессами, например перед цианированием или флотацией, площадь амальгамированной поверхности может быть сокращена до 0,1—0,2 м²/т в сутки.

Внешняя амальгамация возможна при измельчении руды до менее 2,4 мм; более крупные частицы царапают амальгамированную поверхность медных листов и мешают улавливанию золота.

Перед натиркой ртутью рабочая поверхность медных листов должна быть очищена, для чего ее тщательно протирают мокрым мелким речным песком, к которому для удаления налетов окислов и карбонатов меди добавляют хлористый аммоний. Иногда поверхность очищают слабой азотной кислотой. Листы после протирки обмывают сначала водой, затем 2,5%-ным раствором цианистого натрия, давая этому раствору некоторое время задержаться на поверхности. После обмывки листы натирают ртутью.

Лучшие результаты как при покрытии ртутью, так и при улавливании золота, получаются на посеребренных листах. Серебрение значительно снижает образование цветных налетов окиси меди и ее производных (гидраты и карбонаты) и, уменьшая поверхностное натяжение ртути, улучшает смачивание золота. Кроме того, в медные листы с посеребренной поверхностью в меньшей степени диффундирует золото.

Извлечение золота понижается иногда в результате образования на поверхности медных амальгамированных листов цветного налета из окислов, карбонатов или других нерастворимых в воде соединений меди, иногда — вследствие разъедания листов

кислой водой и продуктами окисления обрабатываемой руды. Кроме вышеуказанных мероприятий, для удаления налетов оставливают подачу пульпы, споласкивают поверхность листов и очищают их хлористым аммонием, цианистым раствором или соляной кислотой.

При амальгамации в цианистом растворе указанные затруднения отпадают, но возникают другие: амальгама становится твердой, трудно очищается, и частицы золота плохо смачиваются.

В пульпу при амальгамации всегда вводят некоторое количество защитной щелочи в виде извести.

Некоторое понижение извлечения золота при высокой концентрации щелочи объясняется образованием пленок как на самом золоте, так и на амальгамированной поверхности.

Ввиду этого известь следует загружать из расчета, чтобы концентрация щелочи в воде (если амальгамацию ведут в щелочном растворе) составляла около 0,03% CaO . Небольшое количество извести, вводимой в пульпу, может улучшить условия амальгамации, так как частицы шламов флокулируют, и вязкость среды понижается, что облегчает опускание частиц золота на поверхность амальгамационных листов.

Улучшения извлечения золота на шлюзах при амальгамации в цианистом растворе можно достичь, если часто натирать листы ртутью и снимать с них амальгаму. Амальгамированные листы один раз в 6 или 12 час. натирают ртутью, а в промежутках между натирками поверхность их обрызгивают ртутью.

Амальгаму с листов правильнее всего счищать кусками резины. Перед съемом амальгамы листы нужно промыть и натереть добавочным количеством ртути для размягчения амальгамы. Обычно амальгаму снимают с листов через 1—2 суток (в зависимости от содержания золота в руде и условий ведения амальгамации).

При съеме амальгамы с поверхности листов резиной не следует полностью удалять накопившийся слой, так как это может вызвать затруднения при последующей натирке ртутью и уменьшить извлечение золота.

Промежуточные ловушки — это длинные узкие ящики или колоды, расположенные поперек шлюза в тех местах, где последний имеет уступ (см. рис. 40).

При применении сплошных шлюзов ограничиваются одними концевыми ловушками (рис. 41), которые имеются и на ступенчатых шлюзах.

Концевые ловушки представляют собой ящики или круглые сосуды, в которые, пройдя по амальгамированным листам, попадает рудная пульпа.

Работа ловушки зависит от скорости восходящей струи. Для расчета следует выбирать скорость от 3 до 6 см/сек.

Иногда для улавливания амальгамы с успехом могут быть применены гидравлические ловушки с восходящей или пульсирующей струей.

Для успешной амальгамации необходимо: поддерживать чистоту поверхности амальгамационных листов и ртути, предотвращать снос ртути (а вместе с ней и золота) и не допускать

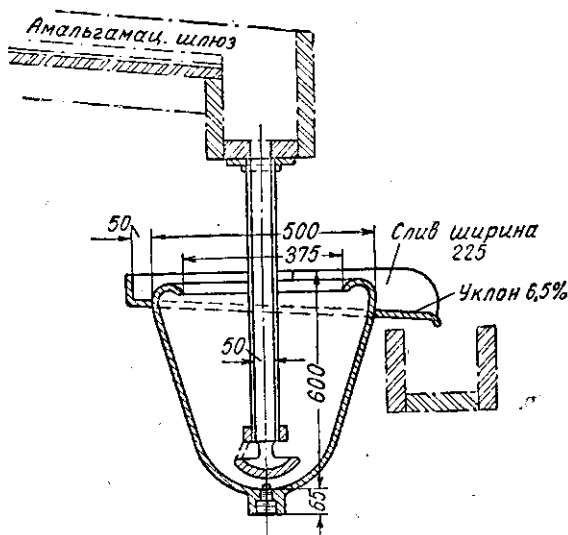


Рис. 41. Круглая концевая ловушка

вредных примесей в воде. Ртуть загрязняется примесями в воде, а также сульфидными и особенно сурьмянистыми минералами в руде. При этом понижается смачиваемость ртутью золота и ртуть легко разбивается на мелкие шарики, покрываемые пленками окислов или частицами твердых эмульгаторов¹. Эти шарики уже не могут легко слипнуться и образовать более крупные капли, а также прилипнуть к амальгамированной поверхности листов. Ртуть в диспергированном состоянии, а с ней и золото уносятся из амальгамационных аппаратов. Образование мельчайшей мучнистой ртути называется пемзованием. Ртуть, загрязненная примесями, носит название заболешей.

¹ Эмульгатор — вещество, способствующее образованию эмульсии. Действие измельченных минералов в качестве твердых эмульгаторов и специфичность действия разных минералов на эмульгирование ртути рассмотрено в работе И. Н. Плаксына, А. И. Синельниковой, М. А. Кожуховой, Труды Минцветметзолота, 1945, № 11.

Таким образом, загрязнения, переходящие в ртуть, и действие некоторых измельченных минералов — твердых эмульгаторов приводят к образованию грубодисперсных эмульсий ртути, на поверхности капель которых имеется бронирующая пленка. Для борьбы с действием твердого эмульгатора иногда применяют реагенты, уменьшающие смачиваемость его поверхности, например, при амальгамации содержащего сульфиды концентрата в амальгамационной бочке применяли ксантогенат, который удалял часть ионов тяжелых металлов из раствора.

Пемзованию ртути могут способствовать механические причины, вызывающие ненормальности процесса амальгамации. При внутренней амальгамации слишком интенсивная работа бегунов, толчеи и особенно шаровой мельницы может вызвать усиленный вынос ртути в пемзованном состоянии. Пемзованию способствует также значительная величина относительной поверхности ртути, которая легко загрязняется и пемзуется.

Расход ртути при амальгамации зависит: 1) от причин, порождающих заболевание ртути; 2) от слишком интенсивной работы аппаратуры (в которую заливают ртуть); 3) от механических дефектов в работе измельчающей аппаратуры и шлюзов; 4) от несоответствия этой аппаратуры свойствам обрабатываемой руды и отсутствия ловушек; 5) от неправильной заливки ртути и недостатков в регулировании аппаратов; 6) от дефектов в обработке и отгонке амальгамы.

При одной внешней амальгамации удастся довести расход ртути до 2—3 г/т обработанной руды. В табл. 13—14 показаны ориентировочные данные по расходу ртути при амальгамации руд разного состава.

Заболевание ртути легко может быть замечено по изменению ее вида. При заболевании ртути капли не собираются в правильно очерченные сферы, а имеют продолговатую или неправильную форму с вялой поверхностью, покрытой черной пленкой.

Сильное пемзование ртути при амальгамации в бочке или чане происходит при обработке сульфидных (пиритных) концентратов. Во избежание этого был выработан способ борьбы с пемзованием, заключающийся в добавлении плюмбита натрия Na_2PbO_2 , получаемого смешением растворимой свинцовой соли, например уксуснокислого свинца, с раствором едкого натра. При введении ионов свинца из раствора удаляются растворимые сульфиды вследствие осаждения сернистого свинца.

Для улавливания сносимой ртути, кроме ловушек, могут быть полезны ворсистые шлюзы, устанавливаемые после амальгамационных шлюзов преимущественно с целью улавливания золотосодержащих колчеданов и золота, покрытого слоем окислов (рубашкой). Ртуть, сносимая со шлюзов, содержит от 3 до 14% золота.

Таблица 13

Ориентировочный расход ртути при амальгамации руд и концентратов различного состава, г/т руды

Характер руды	При амальгамации всей руды		При амальгамации гравитационного концентрата
	тонкое измельчение	грубое измельчение	
Кварцевая окисленная	2—4	4—6	0,5—1,0
Кварцевая с незначительным количеством сульфидов	3—6	8—10	0,7—1,5
Руда со значительным количеством сульфидов	5—9	10—12	1,0—2,0
Руда с сурьмянистыми и мышьяковистыми минералами	10—15	12—20	2,0—3,0

Примечание. Минимальные цифры относятся к бедным по свободному золоту рудам (извлечение менее 2 г/т), максимальные — к богатым (извлечение больше 5 г/т).

Амальгаматы — аппараты для извлечения золота более интенсивными методами амальгамации, чем обычные. Интенсивному действию амальгаматоров способствуют следующие факторы: 1) большая поверхность соприкосновения со ртутью; 2) большая длительность обработки; 3) растирающее действие, в результате которого с поверхности золотых частиц удаляются пленки, а также производится дополнительное измельчение.

Амальгаматоры подразделяются на две группы. К первой из них относятся амальгаматоры, работающие по принципу улавливания только при соприкосновении со ртутью. Ко второй — относятся аппараты, в которых происходит растирание материала. Последнее всегда в той или иной степени сопровождается дополнительным измельчением и обнажением свежих поверхностей частиц золота. Ко второй группе относят также и амальгамационные бочки, служащие для извлечения золота из рудных и шлиховых концентратов.

Амальгамация в чанах основана на извлечении металла при растирании руды, концентратов или отходов со ртутью. В некоторых случаях для более полного извлечения применяется добавка специальных реагентов. Конструкция этих чанов имеет целью одновременное осуществление истирания и амальгамации.

На днище цилиндрического чана укрепляется неподвижный стальной или чугунный диск, состоящий из секторов (вкладышей). Диск с отверстием в центре или набор секторов, называемых башмаками, поднимается и опускается на вертикальном ва-

лу, который приводится во вращение снизу от горизонтального вала.

Емкость этого чана около 25 л, а вес башмака 45 кг, при общем весе всего амальгаматора 100 кг. Вертикальный вал делает 60 и приводной вал 120 об/мин; для приведения в действие требуется 3 л. с.

Нагрузка чанов колеблется в зависимости от их размеров в широких пределах — от 350 до 2000 кг. Если обработке в чане непосредственно предшествует измельчение в воде, то материал предварительно сгущается, а затем поступает в чан. Затем башмаки опускаются, и нагрузка растирается в течение 1—3 час.

В случае необходимости подогрева, а именно при амальгамации золота в рубашке в кислом растворе или при амальгамации серебра, в камеру под днище или непосредственно в пульпу через рукав подводится пар. Затем прибавляется ртуть, количество которой составляет до 10% от веса сухой части пульпы (нередко сразу вводится до 150 кг). После этого растиратель поднимается над вкладышами на высоту 1,5—2 см и вращается 3—4 часа (при 60 об/мин).

По окончании амальгамации пульпа разбавляется водой и поступает через отверстие (закрываемое пробкой) для отстаивания частиц амальгамы и ртути в неглубокий чан-отстойник. Он предназначается для отделения от пульпы твердой части амальгамы с избытком ртути. На вертикальном валу внутри чана укреплены четыре радиальные мешалки, вращающиеся вместе с валом со скоростью не больше 15 об/мин.

В чане-отстойнике амальгама и избыток ртути отстаиваются и отводятся сифонной трубкой. Отстаивание амальгамы продолжается около 4 час. Затем пульпа декантируется через отверстия в боковой стенке чана, а оставшаяся амальгама с избытком ртути выпускается в приемник по трубке, укрепленной в дне чана.

Амальгамационные бочки служат для извлечения золота (и платины) из концентратов, шлихов и различных обогащенных золотом (или платиной) продуктов амальгамационных и обогатительных фабрик или промывочных устройств, работающих на песках россыпных месторождений. Все указанные богатые материалы для извлечения металла требуют дополнительного измельчения до $-0,1 - 0,07$ мм или хотя бы весьма интенсивного перетирания.

В амальгамационных бочках можно также осуществлять доводку и очистку амальгамы, получаемой в результате сполоска амальгамационных аппаратов. Амальгамационные бочки имеют цилиндрический корпус, который может быть как литым из чугуна, так и сварным или клепаным из толстого листового железа. У литого корпуса на торцах имеются кольцевые приливы, к

которым, как к фланцам, притягивают болтами торцовые плоские стенки (круги). Между торцовыми стенками и кольцевыми приливами закладывают чугунные диски, служащие футеровкой торцовых стенок. Бочка приводится в действие от ременной передачи.

Перед началом амальгамации в бочку через одно из отверстий загружают стальные шары, концентрат, известь, воду и ртуть. Последнюю берут в 8—15 раз больше предполагаемого веса золота, содержащегося в материале.

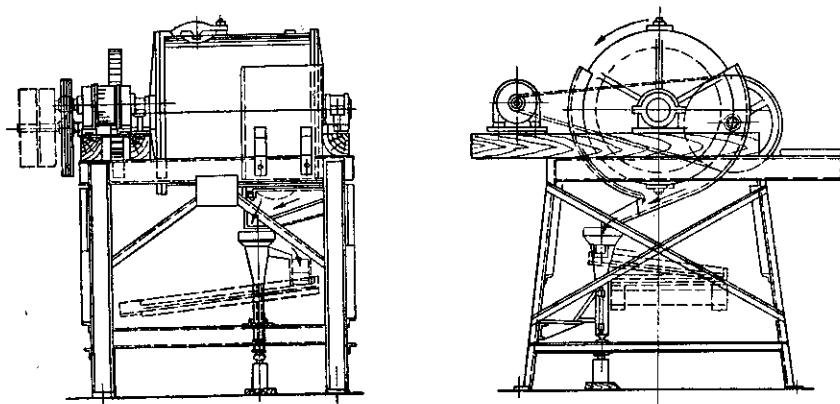


Рис. 42. Амальгамационная бочка с ловушкой и небольшим шлюзом

Если необходимо предварительно доизмельчить материал, ртуть сразу не загружают, а сначала вращают бочку с большой скоростью для доизмельчения материала, что требует иногда около 3 час., после чего заливают ртуть и переводят бочку на пониженную скорость вращения, соответствующую условиям амальгамации, во избежание значительного пензования ртути. Для перевода скорости трансмиссия снабжена ступенчатым шкивом.

Продолжительность амальгамации изменяется в зависимости от свойств обрабатываемого материала; в среднем она может быть принята равной 3—4 час. По окончании амальгамации содержимое бочки выпускают через приемный желоб в воронку; в последнюю через боковую трубку направляют струю воды, отмывающую амальгаму. Хвосты из воронки выносятся водой и поступают на подшлюзок, на котором происходит дополнительное улавливание сносимой амальгамы. Общий вид такой установки показан на рис. 42.

Амальгаму периодически выпускают из воронки через нижний кран для дальнейшей обработки.

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

Активная амальгамация — один из методов амальгамации, которому предшествует подготовка поверхности металла к смачиванию ртутью восстановлением водорода на поверхности зерен. В настоящее время активная амальгамация осуществляется путем обработки руды или концентрата в бочках или на шлюзах с применением цинковой амальгамы и серной кислоты. В некоторых случаях перед этим пульпу обрабатывают слабым раствором серной кислоты для удаления пленок окислов с поверхности частиц металла.

На поверхности золота иногда имеются прочные пленки, которые не могут быть сняты активацией водородом. В таких случаях при обработке концентратов и шлихов применяют другие виды интенсивной амальгамации, из числа которых наиболее применима амальгамация в кислом растворе. Могут быть рекомендованы следующие виды интенсивной амальгамации: в слабом растворе серной кислоты, в аммиачном растворе и в присутствии соединений свинца; хорошие результаты могут быть также получены при одновременном употреблении щелочного плюмбита Na_2PbO_2 и натриевой амальгамы (с целью активации).

Кроме того, при амальгамации сульфидных концентратов в бочках применяют и такие добавки, как хлористый аммоний, марганцовокислый калий (добавляемый за 20 мин. перед заливкой ртути) и бихромат калия (в количестве 200 г/т). Последний добавляют одновременно со ртутью и гашеной известью для амальгамации золота, покрытого пленкой окислов железа.

Упомянутые реагенты удаляют пленки с поверхности извлекаемого металла, а также окисляют сульфиды, переходящие в раствор. При обработке руды нередко приходится учитывать также пассивирование поверхности металла.

В производственной практике активную амальгамацию преимущественно применяют для извлечения платины. Для этого в амальгамационную бочку загружают концентраты, цинковую амальгаму и в два приема заливают слабый раствор серной кислоты и медного купороса. Цинковую амальгаму и медный купорос тщательно дозируют во избежание загрязнения медью и цинком получаемой амальгамы, а затем — металла.

Содержание меди в получаемом металле не должно превышать 5%.

Для перетирания в бочку загружают шары и вращают ее в течение двух часов, после чего содержимое бочки нейтрализуют едким натром, смывают в промывочную чашу, слив которой поступает на концентрационный стол. Полученную амальгаму отмыывают вручную и загружают в небольшую бочку, в которой повторно в течение получаса обрабатывают цинковой амальга-

мой, серной кислотой, медным купоросом и ртутью. Затем амальгаму нейтрализуют, выгружают и отмывают в промывочной чаше.

Полученную амальгаму отжимают, твердую часть обрабатывают сутки раствором 10%-ной серной кислоты для растворения цинка и железа. Полученному раствору дают отстояться для осаждения частиц шламов, а затем декантируют и фильтруют.

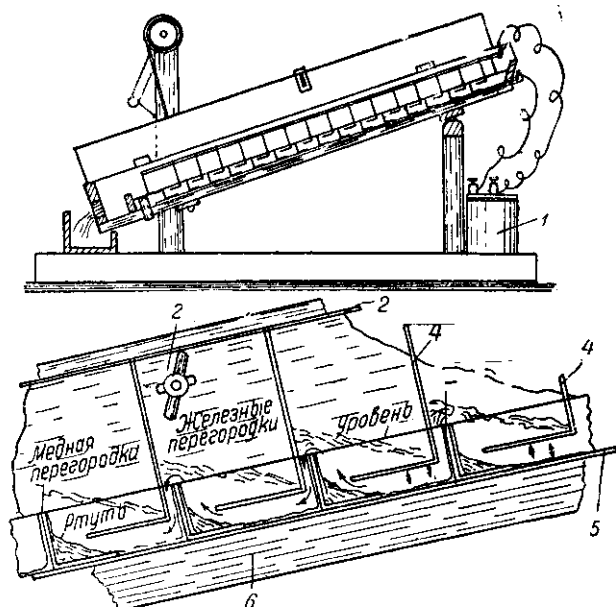


Рис. 43. Электроамальгамационный шлюз:

1 — аккумуляторы; 2 — установочный винт; 3 — медная шина;
4 — железная перегородка; 5 — медный лист; 6 — деревянное
дно шлюза

Отстоявшиеся шламы с содержанием около 3% платины направляют для дальнейшей обработки. Их обжигают в муфеле и обрабатывают соляной кислотой для повышения содержания в них платины с 3 до 70%.

Амальгаму после обработки кислотой тщательно промывают водой, не содержащей свободной щелочи. После обработки кислотой амальгама опять становится жидкой, и ее отжимают.

По принципу действия к активной амальгамации приближается электроамальгамация, которая в основном испытывается, а иногда и применяется в производственной практике.

Для электроамальгамации может быть применен специальный коробчатый амальгаматор с перегородками, поставленный наклонно по типу шлюза (рис. 43). К амальгамированным поверх-

ностям, соприкасающимся с заливаемой жидкой ртутью, подводят отрицательный полюс, а положительный присоединяют к специальным железным электродам, выполняющим также функции перегородок. Электроды устанавливаются сверху и не соприкасаются с поверхностью шлюза.

Электроамальгамация применялась на шлиховой фабрике для извлечения платины из шлихов. Для этого был установлен электрошлюз с угольными электродами над его поверхностью.

Обработка полужидкой амальгамы. После съема с аппаратов амальгаму промывают для отделения песка, мелких частиц, железа, частично амальгамированных обломков меди, сульфидов и других запутавшихся в ней инородных примесей. Крупные частицы железа отделяют магнитом.

При образовании магнитной амальгамы отделить железо магнитом становится трудно, так как вместе с железом отделяется некоторое количество приставшей к нему амальгамы. В таком случае амальгаму не очищают до тех пор, пока не произойдет распад зерен амальгамированного железа (вследствие удаления меди с его поверхности в результате диффузии), или обрабатывают серной кислотой.

Амальгама, извлекаемая со дна амальгамационных аппаратов и особенно из ловушек, смешана со значительным количеством тяжелых шлихов. Для отделения последних амальгаму промывают в промывочной чаше, называемой механическим вращателем (рис. 44). Иногда для обработки амальгамы пользуются бочками или чашами, иногда — коротким шлюзом.

После обработки в бочке смесь обычно выпускают через гидравлическую ловушку на подшлюзок или в промывочную чашу, которая приводится в колебательно-вращательное движение от нижней зубчатой конической передачи. Чаша имеет в центре отверстие, закрываемое пробкой, через которое выпускается отмытая амальгама.

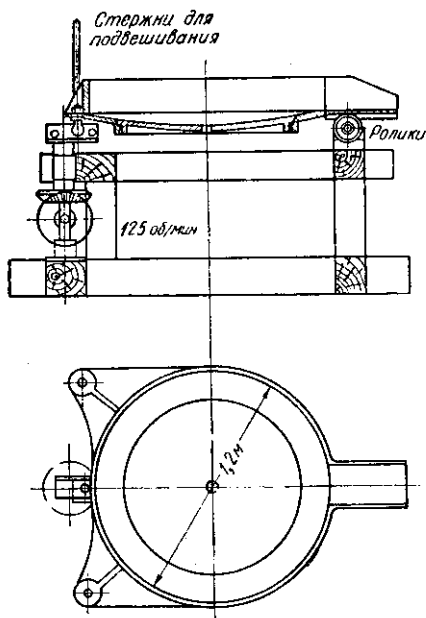


Рис. 44. Промывочная чаша для отделения амальгамы

Смываемые частицы удаляются водой через сливной желоб, чему способствует движение чаши. Такие чаши широко распространены на южноафриканских фабриках. Техническая характеристика промывочной чаши приведена ниже:

Рабочие размеры, мм:	
диаметр	1200
высота	200
Производительность, т/сутки	2—4
Число оборотов в минуту	60
Потребная мощность, квт	1,1
Вес, кг	730
Габариты, мм:	
ширина	1700
длина	2000
высота	3500

После отмывки амальгамы или непосредственно после съема со шлюзов ее очищают от запутавшихся примесей. К амальгаме добавляют ртуть и очищают ее поверхность от пленок и пенки. Окончательную промывку амальгамы производят в чугунных фарфоровых чашах или ступках. Для более легкого отделения запутавшихся примесей амальгаму растирают в чаше с горячей водой. В результате нагревания амальгама разжижается, благодаря чему облегчается удаление примесей.

Очищенную и промытую амальгаму подвергают отжимке на винтовом прессе. Реже (при малом масштабе производства) применяют рычажный пресс. На рис. 45 показана конструкция преса для отжимки амальгамы.

Содержание золота в твердой (или, вернее, пластичной) части амальгамы зависит: 1) от размера амальгамируемых частиц; 2) от времени пропитывания их ртутью (промежутки времени между отдельными сполосками не одинаковы); 3) от способа отжимки и величины давления, применяемого при этом; 4) от температуры, при которой производится отжимка; 5) от состава амальгамируемых частиц (высокосеребристые частицы удерживают больше ртути).

Отгонку (отпарку) ртути из амальгамы производят дистилляцией в специальных цилиндрических или котловых (грушевидных) ретортах. На рис. 46 показана конструкция печи и реторты (по проекту Гипрозолото). В ретортах (большого и среднего размера) пары ртути отводятся с конца, противоположного загрузочному отверстию. Последнее закрывается крышкой, плотно прилегающей к краям реторты и завинчивающейся упорным винтом или скобой. Печное отверстие закрывается плотной чугунной крышкой. Реторта чугунная, цилиндрической формы, суженная с одного конца. Этот конец выходит из печи и соединяется с трубкой, на которую надет холодильник, охлаждаемый холодной водой по принципу противотока. Ретор-

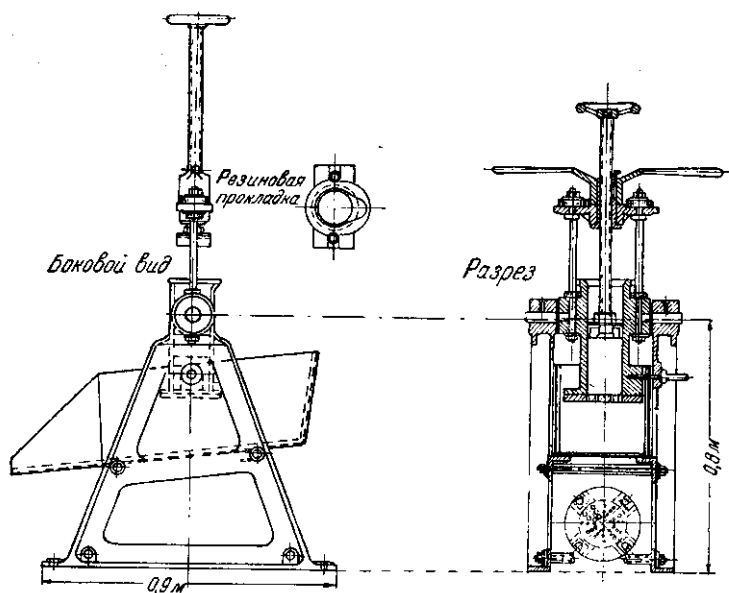


Рис. 45. Винтовой пресс для отжимки амальгамы

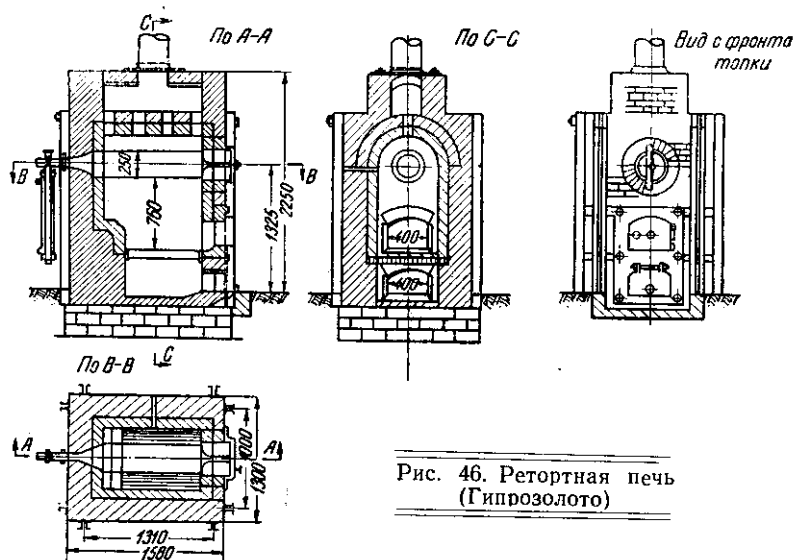


Рис. 46. Ретортная печь
(Гиппрозолото)

ту устанавливают на трубчатых опорах или вмазывают в печную кладку. При первом способе установки реторта более легко извлекается из печи и не расшатывает кладку (вследствие расширения реторты при нагревании).

Пары ртути из цилиндрических реторт малого размера отводятся по трубке, вмазанной в печь и присоединенной к отверстию внизу цилиндрической стенки реторты. При отпарке нужно следить, чтобы уровень воды (или ртути) был ниже нижнего обреза отводной трубки. При попадании (засасывании) воды или ртути в раскаленную реторту при охлаждении возможен взрыв. На случай выделения из реторты паров ртути над ее крышкой устанавливают вытяжной колпак.

В цилиндрические реторты отжатую амальгаму помещают в железных коробках, которые предварительно смазывают изнутри взмученной в воде окисью железа, мелом, графитом или тальком, а в некоторых случаях — смесью огнеупорной глины с древесной золой. Сверху эти коробки рекомендуется покрывать сеткой или перфорированной пластинкой.

При слишком большом количестве амальгамы, введенном в реторту, и при высокой температуре в начале отпарки может произойти разбрызгивание амальгамы, и отводная трубка залепится золотом, что также может явиться причиной взрыва реторты.

Температуру в начале процесса отгонки следует поднимать постепенно, так как химическое соединение ртути с золотом (AuHg_2) разлагается при температуре 310° , а ртуть, выделяющаяся при этом, кипит при 356° . После того, как большая часть ртути отогнана, повышают температуру внутри реторты до 750 — 800° . На небольших установках вся операция продолжается около 3 час., на больших — 4—6 час., длительность операции зависит от степени заполнения реторты амальгамой.

При испытании металла на полноту отпарки до его поверхности дотрагиваются полированным концом металлического пробника. Отсутствие налета ртути на пробнике указывает на полноту отгонки ртути.

Потери золота при отгонке ничтожны; они наблюдаются лишь в случае разбрызгивания амальгамы. Потери ртути от улетучивания составляют десятые доли процента; весьма небольшое количество ее остается в золоте и теряется при последующей плавке. Общая потеря ртути при обработке амальгамы составляет около 1%.

Помещение, в котором производят отгонку ртути, должно хорошо вентилироваться. Реторту можно соединить с вакуумом через сосуд, являющийся приемником, и внутри ее поддерживать разрежение. Этим совершенно устраняется просачивание

паров ртути в окружающую атмосферу. На рис. 47 показана реторта, присоединенная к вакууму (по проекту Гипрозолото). В табл. 14 приведены данные о стандартных аппаратах для обработки амальгамы.

Таблица 14

Характеристика стандартных аппаратов для обработки амальгамы

Аппарат	Рабочие размеры мм		Производительность по амальгаме за операцию кг	Вес кг
	диаметр	длина		
Пресс для ручной отжимки амальгамы	96	300	20	55
То же	150	400	60	110
Реторта для отпарки, котелковая	125/150	200	3—5	38
То же, цилиндрическая	200	560	15	70

Отравление ртутью может произойти вследствие вдыхания ее паров, проникновения через кожу и попадания солей ртути в органы пищеварения. При отравлении наблюдаются раздражение десен, повышенное отделение слюны и головная боль, а при более острой форме отравления — головокружение, нарушение нормальной работы сердца, дрожание рук и общая слабость.

Первыми мерами помощи являются промывание желудка или прием рвотного и питья с яичным белком. Систематическое лечение заключается в пребывании на свежем воздухе, полоскании полости рта танином и горячих ваннах.

Работать со ртутью необходимо в резиновых перчатках или рукавицах, а хранить ее — в герметически закрытых сосудах. В рабочих помещениях нельзя допускать хранения запаса ртути больше однодневного, в отпарочных помещениях и на амальгамационных фабриках необходимы умывальники.

В амальгамационных отделениях обязательно профилактическое полоскание рта раствором бертолетовой соли (1—2%) или марганцовокислого калия.

Плавку черногового золота после отгонки ртути ведут в графитовых тиглях на аффинажных заводах. Золото, загруженное в тигель, посыпают слоем смеси флюсов, состоящей из плавленной буры, соды и в некоторых случаях — селитры.

В нагретый тигель вводят часть золота и большую часть флюсов; тигель наполняют не более чем на 75% его объема.

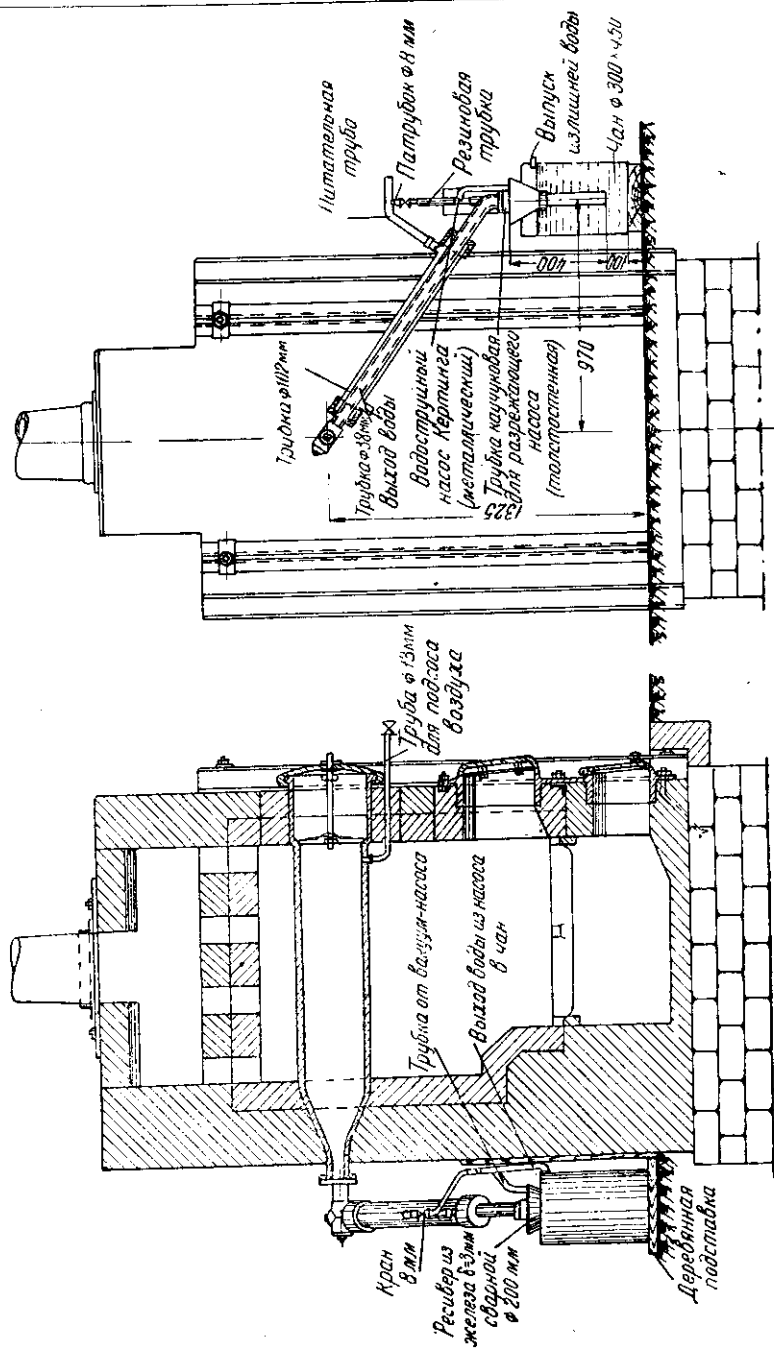


Рис. 47. Реторта с присоединением вакуума (Гипрозоолого)

§ 25. Флотация благородных металлов

Флотация — важный для металлургии благородных металлов метод обогащения руд и продуктов их передела. Она применяется для обогащения руд перед извлечением благородных металлов, а также весьма разнообразно сочетается с гидрометаллургической и даже пирометаллургической переработками сырья, содержащего благородные металлы.

Флотация благородных металлов отличается от флотации других металлов рядом особенностей. Первая особенность связана с состоянием поверхности металла, рассмотренной выше (стр. 103). Другая — является минералогической характеристикой руд благородных металлов: нередко извлечение их связано с флотацией других, часто сульфидных минералов, с которыми тонко ассоциированы благородные металлы.

Плотность слоя наиболее распространенных реагентов (ксантогенатов) на поверхности золота, серебра, меди и их сплавов повышается с увеличением концентрации кислорода в растворе. Это установлено радиометрическими исследованиями¹, проведенными с применением ксантогената, содержащего радиоактивный изотоп серы, а также микрорадиографическим методом².

Предварительное действие кислорода различно влияет на поверхность металла в зависимости от его состава. При повышении содержания кислорода не только уплотняется слой, но и до известной степени увеличивается его прочность. Более значительные (многослойные) покрытия собирателем менее устойчивы, чем первый монослой³, это более заметно на серебре, легче окисляющемся, чем золото.

Для флотации самородных металлов и сульфидов, с которыми металлы часто связаны, обычно применяют сульфгидрильные собиратели, такие, как ксантогенаты (этиловый, бутиловый, амиловый), эфиры дитиофосфорной кислоты (диизоамиловый, дикрезиловый).

Поверхность благородных металлов непосредственно после обнажения почти не покрывается сульфгидрильным собирателем, но после довольно короткого контакта с водой или с воздухом начинается взаимодействие, характеризующееся резким возрастанием плотности слоя собирателя. Наилучшее взаимодействие ксантогената с поверхностью металла наблюдается при опреде-

¹ И. Н. Плаксин и С. П. Зайцева. ДАН СССР, 1955, т. 101, № 4.

² И. Н. Плаксин, Р. Ш. Шафеев, С. П. Зайцева. ДАН СССР, 1956, т. 108, 5; «Заводская лаборатория 1957, № 3.

I. N. Plaksin, Proceedings of the 2-nd Intern. Congr. of surface activity, 1957, London, v. III.

³ С. Ф. Лаптев и И. Н. Плаксин. Изв. АН СССР. ОТН, 1955, № 8. 1956.

ленной и относительно малой степени воздействия кислорода. При прочих одинаковых условиях это состояние поверхности достигается тем быстрее, чем выше химическая активность чистого металла или более отрицательного компонента сплава¹. При дальнейшем окислении ксантогенат фиксируется на поверхности металла в меньшей степени; гидрофобизация снижается. Термодинамическое обоснование взаимодействия ксантогенатов с поверхностью благородных металлов по схеме восстановления кислорода, растворенного в водном растворе, развито И. А. Каковским и М. Д. Ивановским², согласно представлению об электрохимической природе растворения золота при цианировании (см. стр. 149).

Таким образом, существенные технологические свойства поверхности металлов и их сплавов в условиях флотации и, как было показано ранее, амальгамации определяются воздействием кислорода, который адсорбируется, вступает в химическое взаимодействие с металлом и вызывает ионизацию поверхностного слоя атомов, поглощая при этом освобождающиеся электроны в результате перехода в ионное состояние. Процессы окислительного характера являются также основой для понимания теории цианирования и других способов гидрометаллургического извлечения самородных металлов.

Заметное влияние окисления на снижение флотируемости наблюдается в присутствии значительного количества примеси легко окисляющегося металла, например меди в составе самородного золота или железа в составе ферроплатины.

Флотация руд благородных металлов применяется при гидрометаллургической переработке следующих руд: 1) золотопиритных (коллективная флотация); 2) содержащих сульфиды меди, мышьяка, свинца и других металлов (селективная флотация); 3) сульфидных палладиево-платиновых; 4) отходов (хвостов) цианирования, содержащих теллуриды; 5) углистых и графитистых.

Пиритный золотосодержащий концентрат обычно выделяют с целью сфлотировать свободное золото и ассоциированное с пиритом. Флотация свободного золота требует предварительного выделения крупной фракции металла гравитационным обогащением или амальгамацией; до флотации следует выделить все золото крупнее 0,2 мм. Предельный размер флотируемых частиц зависит от их формы и состояния поверхности.

¹ И. Н. Плаксин, А. И. Синельникова, Г. Н. Хажинская. Роль газов и применение кислорода во флотации, Академиздат, 1952.

² Труды Минцветметзолото, 1957, Metallurgizdat. Труды конференции по радиоактивным изотопам АН СССР, Metallurgiya, Академиздат, 1958, Изв. АН СССР, ОТН, 1957, № 7.

Лучше флотируются пластинчатые и конкрециоидальные частицы, хуже — сфероидальные. Чистые кварцевые руды хорошо флотируются, хотя для них этот вид обогащения мало применяется. Флотация этих руд ведется при $pH = 7-9$.

Для создания щелочной среды иногда применяется известь, но ввиду того, что она может депрессировать золотосодержащий пирит, а также и в некоторой степени самородное золото, ей следует предпочесть соду. В качестве собирателя применяется этиловый или бутиловый ксантогенаты, в качестве пенообразователя — сосновое масло или крезол. В присутствии слюдистых, графитистых и других чешуйчатых минералов¹ возможны затруднения при флотации.

Такие минералы легко покрываются случайными загрязнениями и легче флотируют вследствие своей формы и меньшего удельного веса. Если избыток этих минералов во флотационной пене нежелателен, то их флотируют до введения собирателя при весьма пониженной дозировке пенообразователя и при умеренной аэрации. Избавиться от этих примесей можно также, подавив их силикатом натрия или умеренным количеством органического коллоида, таким, как растворимый крахмал, в условиях минимальной дозировки пенообразователя. Кроме того, можно применять перечистки концентрата с учетом указанных особенностей реагентов и режима флотации.

При повышенном содержании глины необходимо тщательно контролировать концентрацию водородных ионов с целью наибольшей пептизации, соответствующей обычно слабощелочной среде. Для этого целесообразно применять соду, а также в небольших дозировках силикат натрия; иногда применяют и сернистый натрий. Реагенты этой группы вводят в цикл измельчения, ими покрывается поверхность сульфидов, что предотвращает налипание шламовых частиц.

Флотация сульфидов, подвергшихся начальному окислению, улучшается с применением высшего ксантогената и тех средств, которые указывались для флотации глинистой породы. Для коллективной флотации кварцевых золотосодержащих руд с сульфидным оруденением применяют этиловый или бутиловый ксантогенаты; для руд, подвергшихся начальному окислению, добавляют амиловый ксантогенат.

Применяют также один из дитиофосфатов (диизоамиловый) в количестве около 50 г/т. Растворимый собиратель вводится путем дробной загрузки. В качестве пенообразователя применяют крезол, сосновое масло и дитиофосфаты.

При наличии растворимых продуктов окисления вводят соду

¹ Об устранении вредного влияния этих минералов см. ОБТИ Главзолото, 1956, вып. 46, стр. 75.

для осаждения ионов железа и для защиты силиката от разложения. В качестве собирателя иногда применяют каменноугольный креозот (100—200 г/т).

Наличие свободного золота, как правило, требует применения более сильных собирателей и повышения расхода пенообразователей; усиление пенообразования особенно необходимо в конце флотации. При наличии на золоте пленки окислов длительность контакта с реагентами должна быть увеличена. Для активации пирита можно в некоторых случаях¹ загружать в измельчительный цикл медный купорос с содой. Иногда в цикле перемешивания хвостов применяют катионный собиратель для выделения кварца или кварцевого порфирита, которые возвращают в доизмельчение для обнажения дисперсного золота.

Свободное золото флотирует несколько труднее сульфидов; лучшие результаты обычно достигаются в плотной пульпе.

При флотации золотых руд, содержащих окисленные медь или свинец, лучшие результаты иногда могут быть получены в присутствии сернистого натрия и растворимого крахмала. В то же время следует заметить, что вводить сернистый натрий нужно с большой осторожностью, так как этот реагент десорбирует с поверхности металлов и сульфидов сульфидрильные собиратели, а также связывает свободный кислород в растворе.

Активность благородных металлов по отношению к сернистому натрию понижается в ряду: серебро, золото, платина. Сплавы этих металлов занимают соответственно промежуточное положение. Адсорбция ксантогената из раствора, содержащего до некоторого предела концентрации сернистый натрий, на поверхности золота и серебра возможна. Опыты с ксантогенатом, содержащим меченую радиоактивную серу², показали, что с увеличением концентрации сернистого натрия происходит постепенное вытеснение полисульфов ксантогената с поверхности серебра.

Улучшения флотации можно достигнуть совместным применением флотационных реагентов-собирателей. Эффективность применения сочетаний собирателей объясняется различным отношением минералов к окислению, присутствием модификаций минерала в обрабатываемой руде, а также неоднородностью поверхности минералов. Применение сочетаний собирателей позволяет повысить извлечение в пенный продукт и скорость флотации, а также снизить расход собирателей.

Преимущество применения двух или трех собирателей может состоять в том, что более дорогой компонент смеси заменяется более дешевым.

¹ И. Н. Плаксин, Г. А. Мясникова, А. М. Околович. Флотационное обогащение мышьяково-пиритных руд, Академиздат, 1955, стр. 34.
² С. Ф. Лаптев и И. Н. Плаксин. Изв. АН СССР, ОТН, 1956, № 6.

Например, часть изоамилового, или амилового ксантогената может быть заменена этиловым ксантогенатом более дешевым чем амиловый. Кроме того, этот компонент меньше флокулирует весьма мелкие частицы, что улучшает селекцию.

Высшие ксантогенаты в сочетании с низшими улучшают флотацию золотосодержащих сульфидов, начавших окисляться. При флотации самородных золота и серебра применение двух собирателей в определенных соотношениях дает более высокие результаты, чем применение каждого из этих собирателей в отдельности¹.

Эффективность действия сочетаний собирателей возрастает с увеличением длины углеводородной цепи одного из компонентов. Применение смеси реагентов при флотации золотых руд позволяет снизить расход дорогостоящего собирателя и уменьшить выход концентрата.

Селективное разделение минералов флотацией при переработке золотых руд имеет значение не только для попутного извлечения свинца и меди. Для технологии извлечения благородных металлов иногда существенное значение имеет также разделение пирита и пирротина или пирита и арсенопирита. Разделение пирита и пирротина возможно избирательной активацией пирита содой после совместного подавления обоих минералов известью при энергичной продувке воздуха через пульпу.

Как будет указано (§ 28), при окислении пирротина на его поверхности быстро образуется пленка окислов. В содовой среде поверхность многих сульфидов, в том числе пирита, очищается и гидрофобизируется. Это объясняется несоответствием параметров кристаллических решеток карбонатов металлов и решеток сульфидных минералов, поэтому образующиеся карбонаты легко отслаиваются с поверхности сульфидов².

Имеются также методы для разделения пирита и арсенопирита, основанные на избирательном действии на них ряда реагентов: извести, медного купороса, окислителей, хлористого аммония. Такого рода выделение пиритного и мышьякового концентратов имеет значение при переработке золотомышьяковых сульфидных руд.

Серебряные минералы: аргентит, полибазит и тетраэдрит легко флотируют с этиловым ксантогенатом и крезильным дитиофосфатом: применение извести для подавления пирита не влияет на флотируемость этих минералов. Пираргирит флотирует с низшими сульфгидрильными собирателями в нейтральной среде, но легко подавляется известью. Известь также отри-

¹ С. П. Зайцева и И. Н. Плаксин. Изв. АН СССР, ОТН, 1956, № 7. Труды Минцветметзолото и Вницветмет, 1957, № 26.

² С. В. Бессонов. Труды Иркутского горно-металлургического ин-та. 1956, вып. 11.

цательно влияет на флотацию стефанита и прустита, которые хорошо флотируют с амилловым ксантогенатом, и коагулирует талковые шламы.

Сернистый натрий, применяемый иногда при флотации окисленных руд, может снижать извлечение, вытесняя при определенных довольно низких концентрациях ксантогенат с поверхности минералов серебра.

В практике флотации для извлечения сульфидных минералов серебра следует пользоваться сильными сульфгидрильными собирателями. Пирит при этом подавляют известью, иногда — цианидом. Если серебро теряется в отходах при подавлении пирита известью, то можно перейти на флотацию низшими ксантогенатами и крезильным аэрофлотом.

В практике флотации серебра применяют следующие сочетания реагентов: смесь дитиофосфатов; дитиофосфат с диксантогенатом и креозотовым маслом; дитиофосфат с этиловым ксантогенатом (для тетраэдрита).

Платиновые минералы в ряде случаев хорошо извлекаются флотацией. Труднее всех извлекаются самородные минералы, содержащие иногда в большом количестве железо и медь (ферроплатина и купроплатина).

При окислении железа и меди на поверхности зерен образуется пленка окислов, гидратов и карбонатов этих металлов. Иногда в хвостах флотации встречаются брэггит, стибнопалладинит, сперрилит и некоторые другие минералы. Для извлечения их, помимо основной медно-никелевой флотации, в условиях которой они не доизвлекаются, следует применять дополнительную флотацию отходов основной флотации с созданием более активных условий для извлечения платиновых металлов в пенный продукт.

Кроме того, в дополнение к флотации можно доизвлекать платиновые металлы из отходов гравитационными методами обогащения (шлюзы, отсадочные машины и др.).

Глава VI

ЦИАНИСТЫЙ ПРОЦЕСС

§ 26. Взаимодействие реагентов с минералами золота и серебра

Извлечение благородных металлов цианированием является гидрометаллургическим процессом и основано на взаимодействии реагентов с минералами. Степень этого взаимодействия зависит как от состава минералов, так и от структуры их кристаллической решетки. Поэтому на технологические свойства руды в первую очередь влияют химические свойства минералов, состав и структура руд.

Задачей данного раздела нашего курса является изучение взаимодействия реагентов с минералами золота и серебра, а также с сопутствующими минералами.

В настоящее время изучение свойств минералов¹, в частности структурной и термодинамической характеристики кристаллической решетки, составляет основу для исследования взаимодействия минералов с реагентами и способствует правильному пониманию сущности гидрометаллургических процессов, а также физико-химических методов обогащения руд и других видов сырья.

Взаимодействие реагентов с минералами является функцией химической устойчивости минерала, которая в некоторой степени определяется энергией кристаллической решетки.

В основу характеристики взаимодействия минералов с реагентами лучше всего положить максимальную работу реакции, характеризуемую свободной стандартной энергией. Для кристаллической решетки минералов известны основания для сравнения их свойств дает величина энергии кристаллической решетки.

Энергия кристаллической решетки равна работе, которую необходимо затратить, чтобы удалить друг от друга ионы грамм-молекулы вещества на такое расстояние, на котором взаимодействие ионов отсутствует. Эта энергия кристалла и его свойства, определяемые энергией решетки, являются функцией

¹ Систематические исследования вещественного состава руд с целью определения их технологических свойств проведены: В. Я. Мостовичем, В. Г. Агеенковым, И. Н. Плаксиным с сотрудниками, К. Ф. Барышевой, И. Н. Масленицким, В. В. Доливо-Добровольским, С. К. Шабариным, И. А. Минеевой.

количества структурных единиц этого кристалла (Σm), их размеров (r_a, r_x), валентностей (z_1, z_2), а в ряде случаев и поляризационных свойств (второй принцип кристаллохимии по А. Ф. Капустинскому).

Энергия кристаллической решетки может быть вычислена на основании экспериментальных данных. Для энергии решетки ионного кристалла А. Ф. Капустинским в 1943 г. предложена следующая формула:

$$U = 287,2 \frac{\Sigma m \cdot z_1 \cdot z_2}{r_a + r_x} \left(1 - \frac{0,345}{r_a + r_x} \right),$$

где Σm — число ионов в молекуле;

z_1 и z_2 — их валентность;

$r_a + r_x$ — расстояние между ионами (сумма ионных радиусов).

Для сложных по составу веществ приблизительный расчет иногда можно осуществить, если разбить формулу на простые нейтральные группы и суммировать энергии, вычисленные для этих групп.

Формула Капустинского (или Борна — Маделунга) имеет ограниченное применение (только для ионных кристаллов). Универсальным является расчет энергии кристаллической решетки по циклу Габера — Борна. Следует отметить, что энергия кристаллической решетки оказалась пригодной в геохимии для оценки процессов замещения. Для оценки же поведения минералов в разнообразных реакциях химического взаимодействия более пригодна величина свободной энергии реакции. Применение различных характеристик решетки минерала и расчет свободных энергий показывают, что состав и структура минералов могут достаточно ясно характеризовать их отношение к действию того или иного реагента.

Химические особенности растворения благородных металлов и минералов, сопутствующих рудам, следует рассматривать с учетом химической связи в кристаллической решетке и структуры последней. В гидрометаллургии благородных металлов основным является растворение самородных металлов, в кристаллической решетке которых имеется металлическая связь. Второстепенным является растворение минералов, в которых металл находится в окисленной (ионизированной) форме, а также выщелачивание минералов, в сложной структуре которых можно встретить различные виды связей.

Растворение самородных металлов. При растворении металла неизбежен предварительный переход его в ионное состояние, для чего от атома должны быть отняты один или большее число электронов. Как указывалось выше, золото, будучи наиболее благородным металлом, имеет сильное сродство к электрону, вследствие

вие этого окислительные процессы ионизации золота требуют большой затраты энергии.

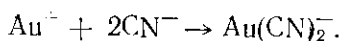
Так, при цианировании для перехода в раствор одновалентного золота необходимо $\Delta F_{298}^{\circ} = +38,76 \text{ ккал}$; для перевода трехвалентного золота в раствор (при хлоринации) необходимо $\Delta F_{298}^{\circ} = -103,8 \text{ ккал}$.

Окисление золота с переходом электронов для ионизации молекулярного кислорода термодинамически возможно лишь при затрате значительной энергии, которая может быть получена, например, при образовании комплексного аниона $\text{Au}(\text{CN})_2^-$. Если дополнительная энергия затрачивается, то тогда одновременно с переходом металла в ионное состояние должен происходить и другой процесс, состоящий в ассимиляции накапливающихся избыточных электронов.

В случае растворения золота при цианировании перед образованием комплексного аниона золото переходит в ионное состояние:



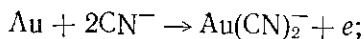
Вслед за этим образуется комплексный цианистый ион вследствие диффузии ионов цианида к поверхности металла. Эти ионы, вытесняя с поверхности золота молекулы воды, образуют комплексный ион:



Таким образом, благодаря удалению простых ионов золота из двойного слоя освобождаются валентные электроны. Золото или серебро, отдавая электроны, становится анодом на тех участках, где происходит растворение металла. Для деполяризации катода необходимо удаление электронов веществом, ассимилирующим их и присутствующим в растворе в достаточной концентрации.

Окислителем, наиболее доступным для практики цианирования, является кислород, растворенный в воде. Возможные пути восстановления кислорода при растворении золота и серебра в цианистом растворе (на основании теории работающих микроэлементов)¹ могут быть представлены следующим образом:

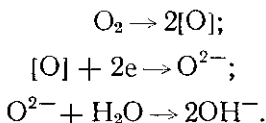
1) на анодных участках поверхности золота образуется комплексный ион и освобождается электрон:



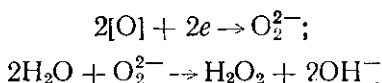
2) в результате освобождения из двойного электрического слоя на аноде избыточных электронов на катодных участках вос-

¹ Н. Д. То м а ш о в. Коррозия металлов с кислородной деполяризацией, АН СССР, 1947.

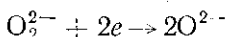
становливается кислород, растворенный в воде, т. е. образуется кислородный электрод:



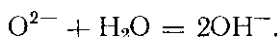
Восстановление кислорода может идти в следующие две стадии с образованием в качестве промежуточного продукта реакции аниона перекиси водорода:



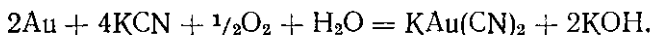
В дальнейшем происходит восстановление этого промежуточного продукта¹:



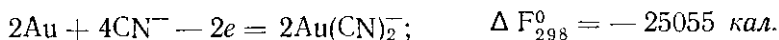
с образованием гидроксильных ионов:



Эльснер описал (1846 г.) опыт, показывающий, что в цилиндре, опрокинутом над цианистым раствором, постепенно убывает количество растворенного кислорода в том случае, если на поверхности раствора плавают растворяющаяся пластинка золота. Убыль кислорода при растворении можно наглядно показать, если ввести в цилиндр по истечении некоторого времени после начала растворения золота зажженную спичку или свечу. Пламя тотчас же погаснет. В связи с этим было предложено уравнение растворения золота или серебра²:

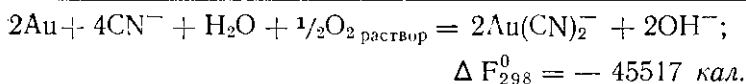


Термодинамически эта реакция может быть записана следующим образом:



¹ Сравнить на основании термодинамических подсчетов двух возможных путей восстановления кислорода при растворении золота и серебра можно вычислением константы равновесия. Сравнение констант равновесия показывает термодинамически одинаковую возможность как непосредственного восстановления кислорода, так и образования промежуточного продукта — перекиси водорода. Реакции заканчиваются в момент полного израсходования одного из двух веществ, необходимых для растворения металла.

² При растворении серебра последнее в этом уравнении заменяет золото. При употреблении других цианистых солей — NaCN , $\text{Ca}(\text{CN})_2$ — они в эквивалентном отношении заменяют KCN в приведенном уравнении. В настоящее время широко применяют цианплав, содержащий от 40 до 50% $\text{Ca}(\text{CN})_2$.

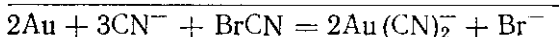
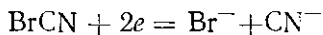
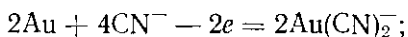


Константа равновесия этой реакции равна $2,3 \cdot 10^{33}$. Для растворения серебра в цианистом растворе $\Delta F_{298}^0 = -40197 \text{ кал}$ и $K = 2,9 \cdot 10^{29}$. Для условий растворения в производственном процессе (концентрация $\text{O}_2 = 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ г-мол/л}$; цианида 10^{-2} г-мол/л ; золотоцианистой комплексной соли $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ г-мол/л}$; щелочи 10^{-2} г-мол/л) убыль свободной энергии еще на 5460 кал больше, чем вышеприведенная.

Роль кислорода в цианистом процессе экспериментально изучалась и была четко показана в ряде работ.

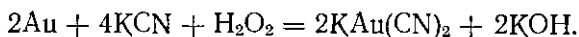
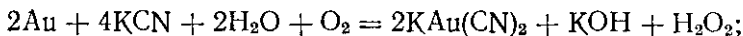
Как показали опыты Фарадея (1856 г.), золотой листок, плавающий на поверхности раствора цианистого калия, растворяется в течение 12 мин., а опущенный на дно сосуда — в течение 12 час.

Дальнейшие работы ряда исследователей углубили и расширили представление о необходимости кислорода для растворения золота. Указанные работы показали, что золото и серебро не растворяются в цианистом растворе без кислорода или без других агентов, заменяющих кислород, например без бромистого циана



или перекиси натрия.

Бодлэндер предположил, что при растворении золота происходят последовательно две реакции:



Суммарная реакция не отличается от вышеприведенного уравнения (стр. 150).

Перекись водорода образуется вместе с водой в результате реакции восстановления кислорода, растворенного в воде. Бодлэндер установил образование 72% перекиси водорода от теоретического количества, соответствующего вышеприведенному уравнению¹.

¹ См. работу по механизму реакции G. Deitz, J. Halpern Journ. Metal. Sec; I, 1953, № 9, стр. 1109—1116.

Растворение золота и серебра можно рассматривать (рис. 48) как результат действия электрической пары, образованной частицей золота Au и тем минералом K , в который она вкраплена (пирит, лимонит и др.), или примесями других металлов, входящих в состав зерен самородного золота. Частицу золота, изолированную от других минералов, также можно рассматривать как совокупность анодных и катодных участков, образованных кристаллитами различного состава или одного состава, но различно ориентированными.

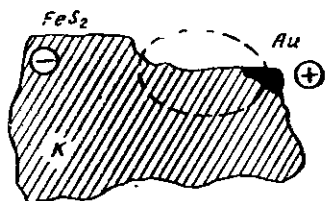


Рис. 48. Растворение золота в контакте с пиритом в цианистом растворе

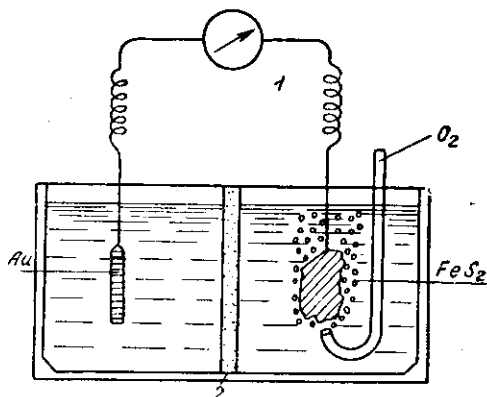


Рис. 49. Деполяризация катода при растворении золота:
1 — гальванометр; 2 — диафрагма

Золото в цианистых растворах обычно является анодом (Au), а другой компонент пары — катодом (FeS_2). Анионы CN^- , диффундирующие в направлении к золоту, растворяют его. Частица минерала, в который вкраплено золото, или соответствующий участок на частице металла (свободного от контакта с породой) является катодом.

Процесс растворения может успешно идти лишь при условии кислородной деполяризации. Если деполяризации нет, растворение золота замедляется и даже прекращается. Доказательством последнего может служить то, что золото практически не растворяется после израсходования кислорода, содержащегося в растворе. Растворы цианистых щелочей, изготовленные на прокипяченной воде, из которой удален кислород, растворяют золото в весьма ограниченном количестве.

Влияние кислородной деполяризации на растворение золота в цианистых растворах может быть показано следующим образом (рис. 49). В два отделения ванны с пористой перегородкой налит раствор цианистой соли, в который опущены пластинка золота и пирит, замкнутые внешней цепью; в цепь включен гальванометр 1. В растворе ток течет от золота к пириту, а во внешней цепи — в

обратном направлении. В момент замыкания цепи стрелка гальванометра быстро отклоняется от нулевого положения, затем она возвращается к нему сначала быстро, а потом медленно и, наконец, останавливается, немного не достигнув нулевого положения.

Если ввести в отделение ванны, в котором подвешен пирит, трубку с загнутым концом и пропускать через нее кислород, то последний, омывая поверхность пирита, производит деполяризацию. В результате деполяризации стрелка гальванометра быстро возвращается к положению, близкому к началу замыкания.

Последнее указывает на то, что кислород в процессе растворения производит деполяризацию на поверхности того компонента, который образует пару с анодными участками поверхности золота.

При растворении свободных зерен металлического золота, находящихся в контакте с минералами, на поверхности этих зерен возникают электрохимические пары, образованные участками поверхности, обладающими различной упругостью растворения.

Наилучшим условием растворения, ускоряющим данный процесс, очевидно, является контакт золота с большой катодной поверхностью. Этой поверхностью в контакте с частицей золота может служить, например, железо, чугун или сталь.

Роль кислорода в заводской установке для цианирования велика. Кислород растворяется в цианистых растворах особенно интенсивно при прохождении ими таких аппаратов, как чаны для выщелачивания пульпы и насосы для перекачивания, затем он разносится к другим аппаратам, в которых также растворяется металл (мельницы, сгустители, чаны-сборники, фильтры). Так, содержание кислорода в рабочих цианистых растворах обычно находится в пределах 8,5—2 мг/л; в момент осаждения золота и серебра цинком содержание кислорода составляет лишь десятые доли миллиграмма в литре.

Для ускорения процесса цианирования можно воспользоваться и другими окислителями (BrCN , Na_2O_2 , BaO_2 и некоторыми другими). Так, BrCN употребляется в процессе бромцианирования.

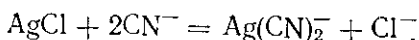
Перекись натрия Na_2O_2 употреблялась на некоторых цианистых золотоизвлекательных установках Канады и дала положительные результаты. Перекись бария BaO_2 иногда применяется в лабораторных исследованиях процессов цианирования.

Растворение минералов, в которых металл присутствует в окисленной (ионизированной) форме. Данный вид минералов легко поддается растворению, если в результате реакции с растворителем металл становится составляющей частью аниона или катиона, образующих легко растворимое соединение.

Примером растворения минерала, в котором металл присутствует в окисленной (ионизированной) форме, является растворение кераргирита (роговое серебро), представляющего собой хлористое серебро

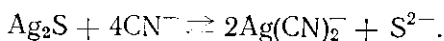
Кроме самостоятельного минерала, хлористое серебро встречается в виде оболочек на самородном золоте. Последние были обнаружены как в окисленных рудах, образующих железные шляпы (Майкаин), так и в меньшей степени в сульфидных рудах (Берикуль). Кроме того, хлористое серебро присутствует в продуктах хлорирующего обжига концентратов и руд.

Весьма быстро протекающая реакция растворения хлористого серебра характеризуется значительной свободной энергией образования комплексного весьма мало диссоциированного аниона:



При растворении хлористого серебра в других растворителях образуется комплексное соединение, серебро которого переходит в анион (при растворении в поваренной соли или в гипосульфите) или в катион (при растворении в аммиаке).

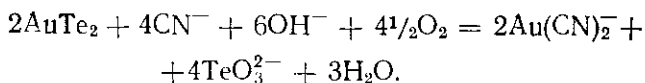
Аналогичной реакцией извлечения серебра является реакция растворения арсентита (серебряного блеска) в цианистом растворе:



Растворение минералов с различными видами химической связи в кристаллической решетке (теллуриды, селениды, сульфиды, арсениды). Кристаллические решетки теллуридов, сульфидов, селенидов и арсенидов характеризуются весьма различными видами связей: ионными, ковалентными и металлическими.

Например, довольно сложную структуру имеют теллуриды.

Теллурид, селенид и сульфид свинца кристаллизуются в кубической кристаллической решетке подобно поваренной соли, но обладают некоторыми металлическими свойствами. Теллуриды золота и серебра аналогично сульфидам имеют довольно сложную структуру; растворение их происходит при участии трех веществ, необходимых для разложения теллурида¹, с образованием растворимых соединений.



§ 27. Кинетика выщелачивания; физические и механические факторы, влияющие на растворение при выщелачивании

Скорость выщелачивания в гидрометаллургическом процессе определяется факторами, влияющими на растворение в гетерогенной системе, образованной раствором и измельченной рудой.

¹ О. Е. Звягинцев и Л. Д. Плаксина. Сборник научных трудов Минцветметзолото, Metallurgizdat, 1945, № 11.

В слое раствора, прилегающем к растворяющейся частице, концентрация растворителя значительно уменьшается вследствие химической реакции растворения. Недостаток пополняется за счет притока растворителя из окружающего объема раствора.

Перенос растворителя к пунктам, где он расходуется, и равномерное распределение продуктов реакции по всей массе раствора происходят за счет двух последовательно действующих факторов. Первым из них является конвекция. Движение жидкости возникает в результате работы мешалки, просачивания через слой руды или вследствие разности температур, что и способствует выравниванию концентрации растворителя во всем объеме раствора. Вторым фактором является диффузия, определяющая в условиях растворения скорость пропикновения вещества через диффузионный слой, окружающий весьма тонкой пленкой поверхность растворяющегося тела.

Выравнивание концентрации раствора за счет конвекции происходит довольно быстро, скорость диффузии обычно значительно меньше скорости конвекции, поэтому скорость диффузии в пограничном слое неизбежно лимитирует скорость растворения, если только скорость химического процесса, происходящего при растворении, весьма велика по сравнению с диффузией.

Для характеристики влияния физических условий на выщелачивание необходимо знать, от чего зависит скорость реакции растворения: от диффузии растворителя в окружающей среде (диффузионная область реакции) или от скорости химического взаимодействия реагента с веществом минерала (кинетическая область реакции). Так как скорость диффузии обычно меньше скорости конвекции, то диффузия является контролирующим фактором. Обычно, реакции, происходящие при гидрометаллургическом извлечении металла, находятся в диффузионной области.

Если для выщелачивания металла необходимо более чем одно вещество, то при реакции, протекающей в диффузионной области, определяющим фактором является скорость диффузии того вещества, которое в данных условиях наиболее лимитирует реакцию (низкая концентрация, малая скорость диффузии).

Наиболее отличительными признаками для разграничения реакций, протекающих в диффузионной и кинетической областях, являются: влияние скорости перемешивания раствора и температуры. На рис. 50 показано влияние скорости перемешивания цинкового раствора на скорость растворения чистого металла и его сплавов с серебром и медью. Раствор перемешивался над поверхностью пластинки при различной скорости вращения мешалки. При возрастании числа оборотов мешалки максимальная скорость реакции для чистого золота наблюдалась при 200 об/мин для сплава с 10% меди — при 300 об/мин и для сплава с 10% серебра при 600 об/мин.

Это показывает, что химическая реакция растворения наиболее быстро происходит на поверхности сплава с серебром и наиболее медленно — на поверхности чистого золота. Диффузионный фактор перестает лимитировать скорость растворения золота уже при скорости мешалки 200 об/мин. Дальнейшее увеличение числа оборотов мешалки (без соответствующего повышения концентрации цианида в растворе) вызывает понижение скорости растворения, так как большой избыток кислорода пассивирует поверхность металла.

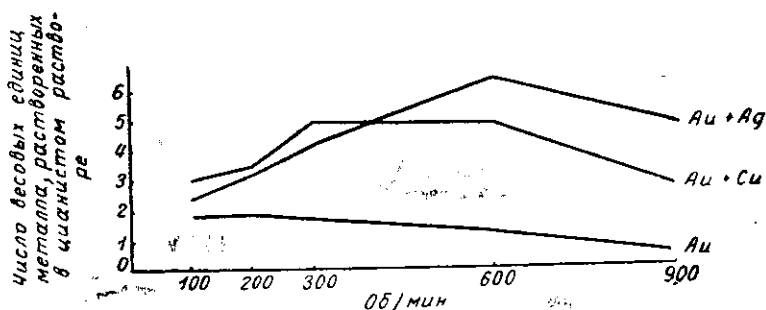


Рис. 50. Влияние числа оборотов мешалки на скорость растворения чистого золота и его сплавов с серебром и медью

Критерием для определения диффузионного или кинетического (химического) характера реакции можно также избрать влияние температуры на скорость выщелачивания. Эту зависимость определяют по величине температурного коэффициента. Под температурным коэффициентом понимают повышение скорости реакции растворения при повышении температуры на 1° . При гетерогенных реакциях, регулируемых диффузией, температурный коэффициент скорости реакции меньше или равняется 1,5.

Это объясняется тем, что по закону, определяющему влияние температуры на скорость диффузии вещества в водном растворе, последняя увеличивается в среднем (при бесконечном разбавлении) в пределах 1,5—2,7% при повышении температуры на 1° . Этому соответствует температурный коэффициент 1,15—1,27. Для реакций, протекающих в диффузионной области, температурный коэффициент не превышает 1,5.

Типичными диффузионными процессами являются растворение золота, серебра и их сплавов в цианистых растворах.

Исследованиями диффузии веществ в водном растворе уже давно установлено, что скорость диффузии зависит от диффундирующего вещества и от температуры. Около 150 лет назад была высказана мысль, что скорость диффузии частично также опреде-

ляется градиентом концентрации диффундирующего вещества в растворе. Математическая зависимость, проверенная экспериментально, установлена в середине прошлого века Фиком. Она связывает следующие величины: количество вещества dS , диффундирующего за время dt через цилиндр с поперечным сечением F при градиенте концентрации $\frac{dc}{dx}$. Градиент $\frac{dc}{dx}$ обозначает, что в поперечном сечении с координатой x концентрация равна c , а в поперечном сечении с координатой $x + dx$ равна $c + dx$.

Уравнение диффузии может быть представлено следующим образом:

$$dS = -D \cdot F \frac{dc}{dx} \cdot dt. \quad (1)$$

Знак минус означает, что диффузия происходит в направлении снижения концентрации диффундирующего вещества, т. е. в направлении отрицательного градиента концентрации: $-(c_2 - c_1)$.

Элементарное представление о влиянии указанных факторов на растворение при диффузионной реакции дает следующее уравнение:

$$\frac{dS}{dt} = D \cdot F \frac{c_1 - c_2}{\delta}. \quad (2)$$

Это уравнение показывает (для случая, когда контролирующим фактором растворения является диффузия), что первая производная, взятая от количества растворившегося вещества по времени растворения $\frac{dS}{dt}$, прямо пропорциональна изменению концентрации $c_1 - c_2$ на расстоянии δ от поверхности. Диффузия происходит нормально к поверхности растворения, величина которой равна F . В приведенном уравнении D — коэффициент диффузии, равный количеству растворенного вещества, проходящего через площадь 1 см^2 в единицу времени, если падение концентрации на протяжении 1 см (перпендикулярно поверхности сечения) составляет единицу.

Диффузия при гидрометаллургическом выщелачивании происходит через пограничный слой раствора на границе раздела минерал — раствор. Вокруг поверхности растворяющегося минерала находится весьма тонкий (микронный) слой раствора с пониженной концентрацией веществ, расходуемых на растворение. Толщина этого слоя зависит от относительной скорости движения минерала и раствора. Следовательно, на скорость растворения минерала, протекающего в диффузионной области, влияют: толщина диффузионного слоя δ , концентрация реагента в общем объеме раствора c_1 , интенсивность реакции на поверхности раздела, определяющая падение концентрации $c_1 - c_2$ в слое δ , поверхность соприкос-

новения минерала с раствором F и коэффициент диффузии D , представляющий функцию температуры.

В обычных условиях выщелачивания из руд сопротивление диффузии оказывает не только пограничный слой толщиной δ , но также капиллярные каналы и глубокие поры руды, внутри которых находятся частицы выщелачиваемого минерала. Учитывая суммарное сопротивление, возникающее вследствие добавочных факторов, и обозначая его через ρ , предыдущее уравнение можно переписать следующим образом:

$$\frac{dS}{dt} = D \cdot F \frac{c_1 - c_2}{\rho}, \quad (3)$$

Коэффициент диффузии для весьма мелких частиц может быть представлен следующим выражением:

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{3 \pi \mu d}, \quad (4)$$

где T — абсолютная температура;
 μ — вязкость растворителя;
 d — поперечник диффундирующей частицы;
 R — газовая постоянная;
 N — число Авогадро.

Это выражение может быть получено из уравнения А. Эйнштейна. По уравнению А. Эйнштейна можно найти длину пути l , пройденного частицей за время t :

$$\frac{l^2}{2t} = \frac{RT}{\rho \cdot N}, \quad (5)$$

где ρ — сопротивление среды движению сферы; по закону Стокса, $\rho = 3 \pi \mu \cdot d$.

Следовательно:

$$l = \sqrt{\frac{2RT}{N} \cdot \frac{t}{3 \pi \mu d}}. \quad (6)$$

Принимая $D = \frac{l^2}{2t}$, получим:

$$D = \frac{l^2}{2t} = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{3 \pi \mu \cdot d}.$$

Размерность коэффициента диффузии, очевидно, $[L^2 T^{-1}] \text{ см}^2/\text{сек.}$, т. е. та же, что и для кинематической вязкости среды.

Приведенное выше уравнение свидетельствует о том, что коэффициент диффузии D растворенного вещества и, следовательно, скорость реакции в гетерогенной системе уменьшаются с увеличением внутреннего трения раствора. Коэффициент диффузии мо-

лекул газов, растворенных в воде, например кислорода, также зависит от вязкости.

Соотношение между кристаллической и коллоидной фракциями в пульпе, как правило, влияет на скорость растворения в значительно большей степени, чем растворенные вещества при их обычных концентрациях. Это соотношение влияет довольно значительно на зависимость вязкости от количества твердого в пульпе.

Вязкость пульпы в основном определяется наличием в ней частиц высокой дисперсности, в первую очередь первичных шламов (ила). В глинистых и охристых пульпах повышение вязкости значительно более затрудняет растворение, чем в пульпах, образованных кристаллическими (в частности, кварцевыми) частицами.

Зависимость, представленная уравнением (2), указывает на возрастание скорости растворения минерала при увеличении его относительной поверхности (т. е. при уменьшении крупности частиц), при ускорении перемешивания и при повышении температуры.

Как указано выше, часто растворение происходит при условии одновременного поступления к границе раздела двух или больше растворяющихся веществ. Так, для растворения золота необходимо одновременное поступление цианида и кислорода.

Пусть при растворении минерала с ним взаимодействуют несколько диффундирующих веществ, находящихся в следующей стехиометрической зависимости:

$$n_1 \cdot M_1 + n_2 M_2 + \dots = n'_1 M'_1 + n'_2 M'_2 + \dots \quad (7)$$

В этом уравнении:

M_1, M_2 — химические символы молекул исходных реагирующих веществ;

M'_1, M'_2 — химические символы продуктов реакции;

n_1, n_2, n'_1, n'_2 — стехиометрические коэффициенты (в химическом уравнении данной реакции).

Обозначим концентрации веществ в объеме через C и коэффициенты диффузии через D , тогда можно показать, что при диффузии в неподвижной среде условием диффузионной стехиометрии является:

$$\frac{D_1 \cdot C_1}{n_1} = \frac{D_2 \cdot C_2}{n_2} = \dots = \frac{D_k \cdot C_k}{n_k} \quad (8)$$

При наличии токов в пульпе (т. е. при конвекции) условие диффузионной стехиометрии можно представить следующим образом:

$$\frac{D_1^{1-n} \cdot C_1}{n_1} = \frac{D_2^{1-n} \cdot C_2}{n_2} = \dots = \frac{D_k^{1-n} \cdot C_k}{n_k} \quad (9)$$

Полное соответствие количества реагирующих веществ в растворе условию диффузионной стехиометрии бывает редко. При этом коэффициенты реагирующих веществ отвечают их эквивалентным количествам.

В случае несоответствия условию диффузионной стехиометрии скорость растворения (при реакциях в диффузионной области) определяется диффузией того из реагирующих веществ, которого меньше в растворе, чем других. Таким образом, скорость протекания процесса химического взаимодействия определяется диффузией вещества, для которого выражение $\frac{\beta \cdot C}{n}$ имеет наименьшее значение. В этом выражении β — константа скорости диффузии.

При установившемся равновесии скорость реакции зависит от количества реагента, поступающего к его поверхности вследствие диффузии (молекулярной или турбулентной). Количество реагирующего вещества $f(C')$ равно доставляемому диффузией

$$q = \beta(C - C'),$$

где C — концентрация реагирующего вещества в объеме;
а C' — у поверхности.

Тогда $\beta(C - C') = f(C')$. Константу скорости диффузии находят расчетным путем или определяют экспериментально. На основании теории подобия.

$$\beta = \frac{N_u \cdot D}{d} = Mv,$$

где N_u — критерий Нуссельта;
 M — критерий Моргулиса;
 D — коэффициент диффузии;
 d — линейный размер;
 v — линейная скорость потока.

При диффузии в неподвижной среде величину β можно заменить коэффициентом диффузии D ; при конвекции (например, перемешивании) — величиной D^{1-n} .

Высказанные положения можно иллюстрировать результатами экспериментальных работ, представленными на рис. 51 и 52. Как показывают экспериментальные работы, скорость растворения золота до некоторого предела является прямой функцией концентрации цианида в растворе. Ранее было установлено, что скорость растворения сначала быстро, а затем медленно возрастает (для спокойного раствора) при повышении концентрации KCN до 0,25%, достигая при этой концентрации концентрации дальнейшего повышения содержания цианида в растворе не ускоряет растворения.

Влияние не только концентрации цианида, но также и кислорода на растворение самородного золота (см. рис. 51) показывает, что скорость растворения при повышении концентрации кислорода начинает возрастать с концентрации цианида 0,025% и достигает большой величины при концентрации растворов до 0,1%

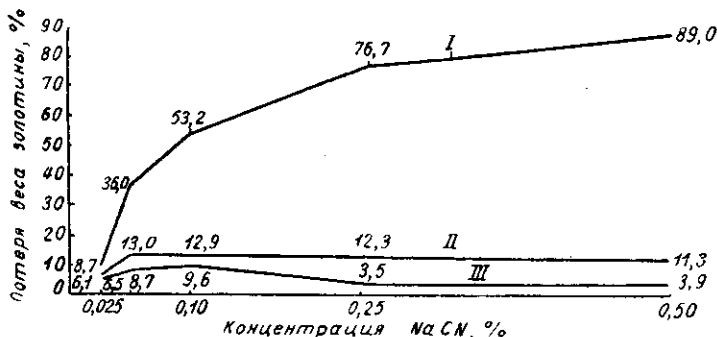


Рис. 51. Растворение золотин балейской руды (0,8×0,5 мм, проба 736):

I — под давлением чистого кислорода в 7 ат; II — под давлением воздуха в 7 ат; III — в атмосфере воздуха

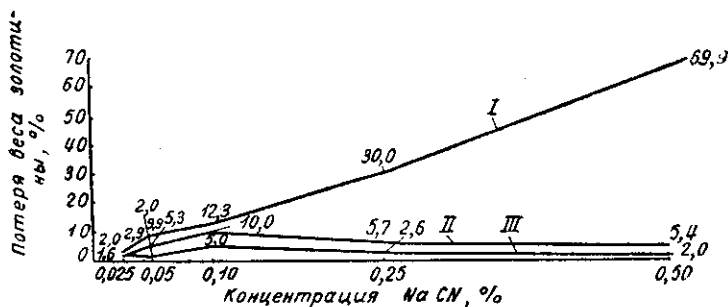


Рис. 52. Растворение золотин бериккульской руды (1,42×0,92 мм — 0,86×0,56 мм, проба 700):

I — под давлением чистого кислорода; II — под давлением воздуха в 7 ат; III — в атмосфере воздуха

NaCN. При дальнейшем повышении крепости раствора в обычных условиях растворения кислорода совершенно недостаточно для использования всего дополнительно введенного цианида.

На рис. 52 показано, что вследствие большего содержания серебра влияние высокого парциального давления кислорода на растворение сказывается в еще большей степени, чем влияние концентрации цианида, скорость растворения почти пропорциональна концентрации цианида (кривая I) на всем протяжении

диаграммы. Концентрация цианистой соли, соответствующая максимальной скорости растворения, может быть найдена при условии, что весь кислород, притекающий (при данной растворимости его) к поверхности растворяющегося металла, расходуется целиком. Количество притекающего кислорода лимитируется его растворимостью при данных условиях и величиной коэффициента диффузии.

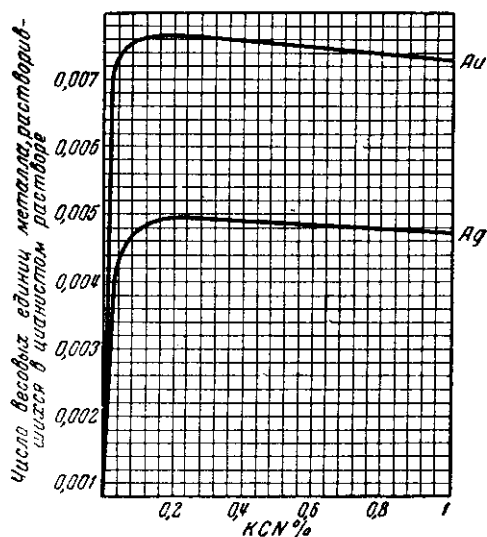


Рис. 53. Влияние концентрации цианида в растворе на скорость растворения в неподвижной среде (по Маклорену)

становлено, что скорость растворения неподвижных пластин золота и серебра сначала быстро, а затем медленно возрастает при повышении концентрации KCN до 0,25 %, достигая при этой концентрации раствора максимума.

Дальнейшее повышение концентрации цианида в этом случае не ускоряет растворения золота, а несколько замедляет. Кривые Маклорена для пластин чистого золота и серебра, указывающие на зависимость количества растворившегося металла от концентрации цианистого раствора, приведены на рис. 53. Верхняя кривая представляет зависимость скорости растворенного золота от концентрации раствора; нижняя кривая дает ту же зависимость для серебра. Обе кривые сначала быстро поднимаются, после этого следует пологий участок, а после точки, отвечающей концентрации 0,25 % KCN, опускаются.

Зависимость, установленная Маклореном, в дальнейшем подтвердилась только для пластин золота, серебра и их сплавов, рас-

Концентрация цианида, создающая максимальную скорость растворения золота при постоянной концентрации кислорода в растворе, является функцией: 1) толщины пленки раствора, прилегающей к поверхности металла; 2) отношения коэффициентов диффузии кислорода и цианида; 3) интенсивности реакции растворения, происходящей на поверхности металла.

Как показывают экспериментальные работы, скорость растворения золота до некоторого предела является прямой функцией концентрации раствора. Первыми работами Маклорена было ус-

творяющихся без перемешивания раствора. Изучение процесса растворения в условиях перемешивания раствора или движения растворяющегося металла показывает, что такие факторы, как длительность контакта с раствором и присутствие окислителей, влияют на зависимость скорости растворения от концентрации цианида.

Могут быть следующие случаи растворения: 1) поверхность металла и раствор неподвижны; 2) поверхность растворяющегося металла движется относительно раствора; 3) раствор движется относительно поверхности металла; 4) металл и раствор движутся одновременно.

В зависимости от указанных условий и относительной скорости движения изменяется толщина пленки раствора, окружающей поверхность растворяющегося металла.

Физические условия реакции растворения зависят от состава металла. Эта зависимость определяется прежде всего наличием в составе растворяющегося металла более легко окисляющейся примеси. Так, все факторы, ускоряющие растворение золота, несравненно интенсивнее действуют в присутствии в его составе серебра. Скорость химической реакции деполяризации на поверхности чистого золота значительно меньше, чем на поверхности сплава с серебром.

Скорость растворения золота в сплаве с некоторым количеством серебра (т. е. отвечающего по составу самородному металлу) находится в определенной зависимости от концентрации раствора (см. рис. 51). Предел концентрации раствора, до которого возрастает скорость растворения, изменяется в зависимости от условий растворения от 0,05 до 0,5%, составляя в большинстве случаев 0,20—0,30% KCN. Общий вид кривой определяется: 1) концентрацией окислителя (активного кислорода)¹; 2) скоростью относительного движения раствора и частиц золота; 3) длительностью контакта с раствором и 4) составом растворяющегося сплава.

Кислород является относительно трудно растворимым в воде, и его концентрация в водных растворах, согласно закону Генри-Дальтона, пропорциональна его парциальному давлению над растворителем. Следовательно,

$$C_{\text{ж}} = K \cdot P,$$

где $C_{\text{ж}}$ — концентрация газа в растворе;

¹ Под концентрацией активного кислорода следует понимать растворенный кислород и кислород, который выделяется окислителем, если последний применяется при цианировании; если окислитель не содержит кислорода, например BrCN, то следует произвести пересчет на эквивалентное количество кислорода.

P — парциальное давление, точнее фугативность;
 K — константа пропорциональности¹.

В практике гидрометаллургии очень редко встречаются условия установившегося равновесия. Поэтому наряду с концентрацией газа в жидкой фазе, соответствующей условиям установившегося равновесия, имеет большое значение кинетика насыщения раствора кислородом.

При растворении кислорода в жидкости перемещение его внутри всей массы раствора происходит конвекционными токами настолько интенсивно, что практически можно считать его концентрацию однородной во всех частях раствора. При перемещении кислорода в пограничном слое на поверхности раздела двух фаз (воздух — раствор) конвекционные токи почти отсутствуют, поэтому перемещение кислорода происходит весьма медленно и только за счет диффузии. Скорость перехода газа из газовой фазы в жидкую, являющаяся первой стадией растворения газа в жидкости, всецело зависит от сопротивления пленки пограничного слоя и от скорости диффузии.

На границе раздела газа и жидкости существуют два пограничных слоя: газовый и жидкий. Оба слоя оказывают сопротивление переходу газа в раствор. В первом слое диффузия происходит в зависимости от разности концентраций газа по обе стороны слоя. При диффузии через жидкий пограничный слой определяющим условием является разность концентраций газа на поверхности и во всей массе жидкости за пределами пограничного слоя.

В зависимости от свойств растворителя и растворяющегося газа сопротивление диффузии определяется одним из пограничных слоев. При растворении труднорастворимого кислорода сопротивление определяется жидким пограничным слоем.

Решающим фактором, от которого зависит концентрация кислорода в растворе, является давление, т. е. в соответствии с законом Генри-Дальтона концентрация кислорода в растворе пропорциональна парциальному давлению в окружающей атмосфере

$$C_{\text{ж}} = K \cdot P.$$

При значительном повышении давления (выше 50 ат) наблюдается небольшое отступление от строгой пропорциональности.

Таким образом, основным фактором, способствующим интенсификации процесса растворения золота, является повышение парциального давления кислорода, достигаемое повышением давления кислорода, или ускорение восполнения молекул кислорода в диффузионном слое, достигаемое улучшением условий перехода кислорода из газовой фазы в раствор.

¹ Точнее $C = Kf$, где f — фугативность, равная $f = \gamma P$. При P меньше 1 ат отклонение γ от значения 1 невелико и им можно пренебрегать. При $P = 50$ ат $\gamma = 0,960$.

Особенности кривых растворения¹ при различной концентрации кислорода вполне подтверждают, что в основном растворение происходит в диффузионной области.

Практическое приложение этих положений для интенсификации цианирования возможно: 1) накислороживанием цианистых растворов под давлением воздуха; 2) цианированием под давлением воздуха и 3) цианированием в атмосфере кислорода.

Первый метод осуществлен в Южной Африке; цианистые растворы перед приведением их в контакт с обрабатываемой рудой накислороживают. Для этого в котлы, через которые проходят цианистые растворы, накачивают воздух под давлением 6 ат. Содержание кислорода в растворе значительно возрастает, а после выхода из котла снижается до 6—8 мг/л. Это объясняется бурным выделением из раствора значительного избытка азота и кислорода, растворенных под повышенным давлением.

Таким образом, этот процесс разрешает только задачу предварительного восполнения недостатка кислорода в растворах и не может значительно интенсифицировать растворение в течение всего времени контакта растворов с рудой. Более стабильные условия для поддержания высокой концентрации кислорода в растворах могут быть созданы при накислороживании чистым кислородом, пропускаемым через раствор или пульпу. На рис. 54 показаны результаты удаления кислорода из предварительно накислороженных цианистых растворов при спокойном состоянии и при перемешивании их мешалкой, вращающейся с различной скоростью, а на рис. 55 — то же, для условий обескислороживания пульпы.

Предварительное накислороживание цианистых растворов ускоряет растворение золота, в результате чего сокращается время обработки, снижается расход цианида, повышаются производительность оборудования и извлечение золота.

Действие повышенного давления воздуха и накислороживания растворов проверено рядом экспериментальных работ. Так, по результатам экспериментальных работ с рудами некоторых советских месторождений скорость растворения золота в цианистых растворах при перемешивании под давлением воздуха до 7 ат увеличивается: для кварцево-глинистой (балейской) руды в 10 раз; для охристой (миндякской) руды в 24 и для упорной (бакр-узякской) руды в 36 раз. Кроме ускорения выщелачивания, растворяется дополнительное количество металла, которое невозможно извлечь в обычных условиях. При этом расход цианида не превышает допустимых пределов. Некоторое ускорение растворения

¹ На скорость растворения влияет также структура золота. Золотины балейской руды обнаруживают «ажурную» структуру, в то время как золото Беркульского месторождения имеет плотное строение, при котором слоистость, наблюдаемая в составе золотин, может обусловить резкие перегибы кривых растворения.

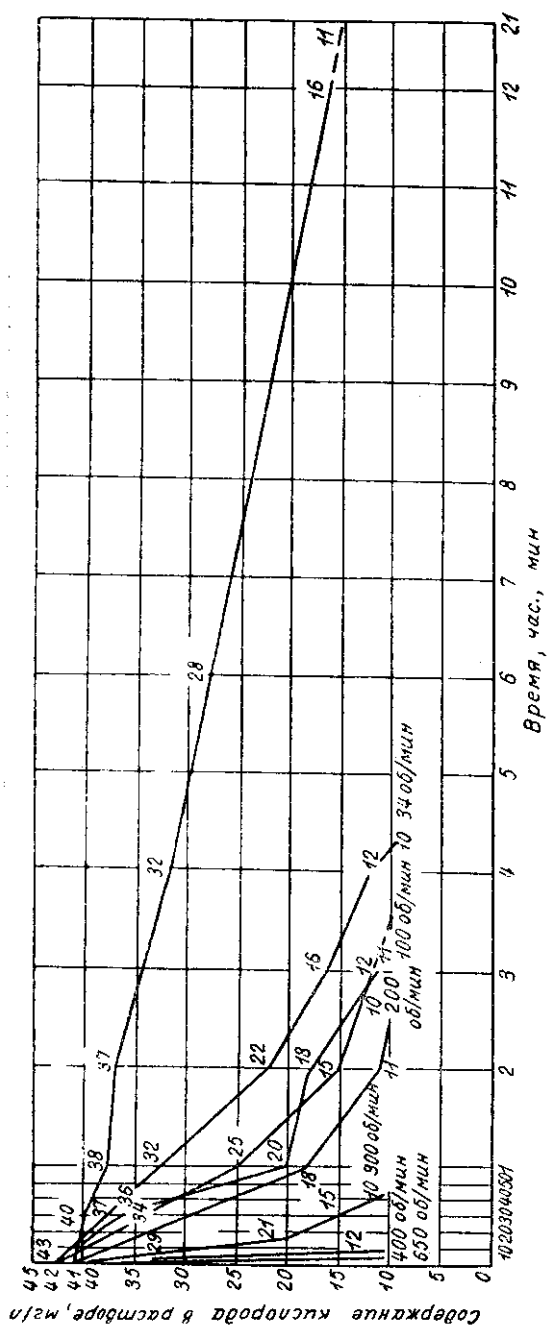


Рис. 54. Изменение содержания кислорода в растворах, предварительно насыщенных кислородом при атмосферном давлении

происходит при небольшом повышении давления воздуха, но при давлении, меньшем 5 ат, скорость растворения значительно ниже приведенных выше показателей.

Наряду с цианированием под давлением, которое нужно вести в плотно закрывающейся аппаратуре, возможно цианирование растворами, предварительно наикислороженными или наикислороженными во время контакта раствора с рудой. Время, необходимое для выщелачивания золота из одной окисленной руды при введении кислорода в пульпу различными способами, показано на

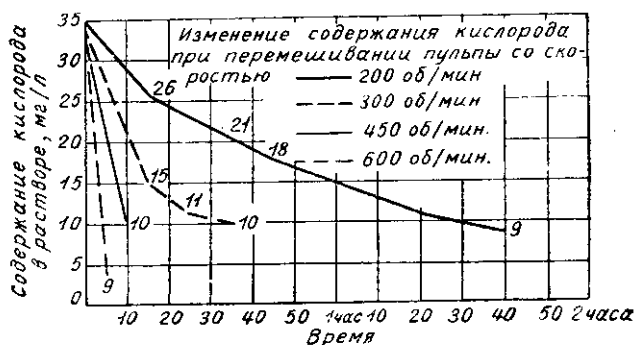


Рис. 55. Изменение содержания кислорода в предварительно наикислороженной под давлением жидкой части пульпы

рис. 56. Сопоставив четыре кривые, приведенные на этой диаграмме, видим, насколько ускоряется процесс выщелачивания золота при интенсивном наикислороживании пульпы чистым кислородом или в результате создания над пульпой повышенного давления воздуха.

Повышение концентрации кислорода в растворе, как и при цианировании под давлением воздуха, не только увеличивает скорость растворения, но также позволяет растворить ту часть металла, которая в иных условиях не поддается извлечению. Этим путем может быть повышено извлечение из ряда руд.

Весьма существенной характеристикой условий растворения является отношение веса раствора, необходимого для выщелачивания, к весу обрабатываемой руды. При цианировании перемешиванием оно выражается степенью разжижения, измеряемой отношением ж : т. При выщелачивании просачиванием с изменением объема физические свойства смеси песка с раствором не изменяются.

Основными факторами для установления причин, влияющих на извлечение при изменении отношения ж : т в пульпе, являются скорость растворения и время перемешивания. Ввиду того, что

скорость растворения изменяется в течение периода растворения, можно говорить или о скорости растворения в данный момент

$$v = f(t),$$

или о средней скорости $v_{\text{ср}}$ на протяжении некоторого промежутка времени растворения Δt .

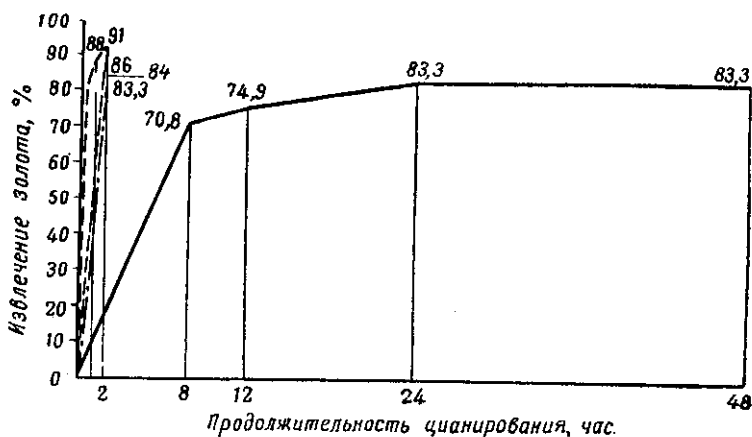


Рис. 56. Извлечение золота из миндякской руды при различных методах насыщения кислородом:

— извлечение золота при цианировании в атмосфере воздуха; — извлечение золота в атмосфере кислорода с наислороженным раствором за 2 часа — 86%; — — — извлечение золота под давлением, 2 часа — 83,3%; — — — извлечение золота при одновременном наислороживании пульпы

В первом случае количество извлекаемого металла за время t выразится интегралом $\int_0^t v \cdot dt$, а во втором случае — суммой нескольких произведений, число которых определяется избранными интервалами времени:

$$v_{\text{ср}}^I \cdot \Delta t_1 + v_{\text{ср}}^{II} \cdot \Delta t_2 + v_{\text{ср}}^{III} \cdot \Delta t_3 + \dots + v_{\text{ср}}^n \cdot \Delta t_n.$$

Следовательно, продолжительность цианирования обратно пропорциональна скорости растворения.

Соотношение между кристаллической и коллоидной частями в пульпе влияет весьма сильно на зависимость вязкости от $ж : т$. Вязкость пульпы в значительной степени определяется наличием в ней частиц высокой дисперсности, особенно первичного ила. У глинистых и охристых пульп при понижении $ж : т$ значительно больше затрудняется растворение золота, чем у кварцевых.

Так, на одном иловом заводе ж : т могло быть установлено ниже 1 : 1 в силу свойств чисто кварцевой руды, несмотря на то, что цианировался ил. Цианирование перемешиванием на золотоизвлекательной фабрике Хауи (Канада) производится при содержании 40% жидкого в пульпе. Возможность столь низкого ж : т объясняется крупным помолом руды, соответствующим 0,32 мм.

Форма поверхности частиц минерала в гидрометаллургическом процессе извлечения определяет вид кривой, изображающей функциональную зависимость количества растворившегося металла от времени контакта с раствором. Форма частиц минерала, определяя скорость растворения, тем самым является одним из факторов, от которых зависят извлечение и необходимый объем аппарата для выщелачивания.

Для различных частиц можно выделить несколько типичных геометрических форм (рис. 57), которым отвечает или целиком вся частица, или отдельные элементы ее поверхности.

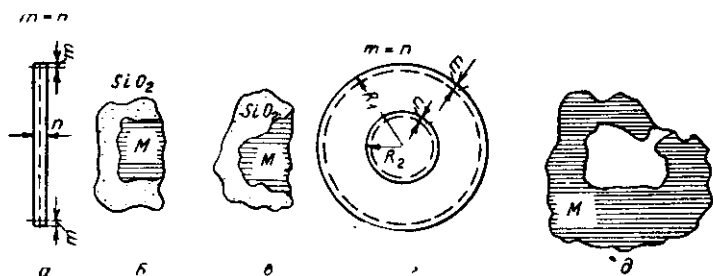


Рис. 57. Типичные формы частиц растворяющегося металла
 M — металл; m и n — толщина растворяющегося металла;
 R — радиус пластинки металла

Можно представить себе следующие пять основных геометрических форм:

1. Частица имеет пластинчатую форму (рис. 57, а), причем ее толщина незначительна по сравнению с длиной и шириной. В этом случае количество металла, переходящего в раствор в зависимости от времени, будет представлено на диаграмме (рис. 58) в виде линии, весьма близкой к прямой.

2. Частица минерала вкраплена в породу, поэтому растворение происходит с одной стороны этой частицы. Здесь возможны два варианта: а) стенки полости, в которой заключена частица, остаются почти параллельными (рис. 57, б), и плоскости, перпендикулярные к нормали поверхности растворения, образуют со стенками контуры почти постоянного периметра; здесь скорость растворения остается почти постоянной: графически зависимость растворения от времени изображена линией, близкой к прямой

(рис. 58); 6) стенки полости, заключающие минерал, таковы, что сечение растворяющегося вкрапления не остается постоянным (рис. 57, в); здесь линия, характеризующая растворение, в большей или меньшей степени отклоняется от прямой.

3. Частицы минерала имеют форму сфер одинакового размера (рис. 57, г). В этом случае за одинаковые промежутки времени растворяются шаровые слои равной толщины. Каждый следующий шаровой слой имеет меньший диаметр и, следовательно, содержит меньшее количество вещества, чем предыдущий; поэтому

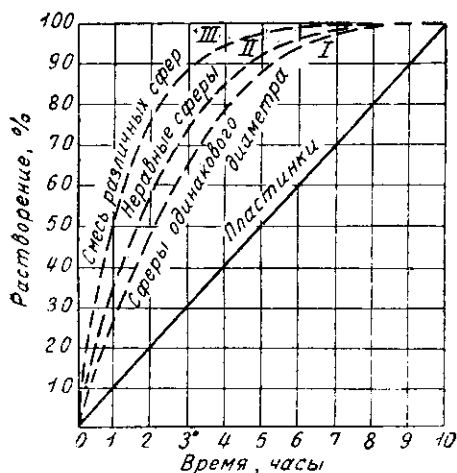


Рис. 58. Кривые растворения частиц различной формы

кривая, характеризующая растворение сферических зерен равного диаметра (см. рис. 58, кривая I), сначала круто поднимается, а затем переходит в весьма пологий участок.

4. Частицы минерала имеют также формы сфер, но различного размера. Если в состав руды входят сферические частицы различного размера, то в течение первого периода происходит растворение извлекаемых частиц всех размеров. Растворение более мелких частиц заканчивается раньше, чем крупных.

Кривая II рис. 58 показывает растворение смеси ча-

стиц различного размера, в которой на одну сфероидальную частицу с диаметром, равным трем единицам, приходится две с диаметром, равным двум, и три — с диаметром, равным единице.

Кривая III отвечает смеси, содержащей одну частицу с диаметром, равным трем; десять — с диаметром, равным двум, и сто — с диаметром, равным единице.

Следовательно, в зависимости от соотношения между числом частиц большего и меньшего размера получаются кривые, поднимающиеся более или менее круто, с пологими участками различной длины.

5. Частицы минерала имеют внутренние полости, омываемые раствором (рис. 57, д). В этом случае с течением времени полость несколько увеличивается, в результате чего увеличивается внутренняя часть поверхности растворения, а следовательно, и поверхности контакта металла с раствором, что несколько изменяет вид кривой.

Характеристика скорости и полноты растворения золота в зависимости от размера частиц при выщелачивании пульпы перемешиванием представлена на рис. 59, а при выщелачивании просачиванием — на рис. 60. Как можно судить по данным этих диаграмм, время, необходимое для цианирования, значительно возрастает при увеличении размера частиц золота. Диаграммы на рис. 59 и 60 также показывают, что золото крупнее 0,16 мм растворяется медленно, а золото крупнее 0,25 мм значительно недоизвлекается. Поэтому в схемы обработки золотых руд, построенные независимо от гидрометаллургического извлечения другого металла, например меди, необходимо включить выделение золота крупнее 0,25 мм.

§ 28. Причины, вызывающие потери цианида и щелочи. Взаимодействие цианида с сопутствующими минералами

Расход реагента, употребляемого при выщелачивании, является одним из основных технико-экономических показателей; он определяется химическими и механическими причинами. Химические причины, вызывающие потери цианида, состоят в переводе щелочных цианистых солей в другие соединения. При этом часть цианида может быть потеряна вследствие выделения летучего цианистого водорода и в еще большей степени вследствие образования комплексных цианистых, роданистых и других соединений. Эти соединения являются продуктами взаимодействия компонентов выщелачиваемой руды и цианистого раствора.

Механические причины потери цианида состоят в неполном отделении цианистого раствора при промывке в операциях обезвоживания, в утечке через неплотности или при переполнении аппаратов, в разбрызгивании, в уносе с избыточными растворами и т.д.

Потери цианида могут быть значительно снижены при правильном ведении процесса. Первое условие для этого — введение в состав раствора защитной щелочи (извести или едкого натра).

Щелочи защищают цианистые соли от разложения гидролизом под действием уголекислоты и кислот, образующихся из составных частей руды. Кроме того, щелочи предотвращают образование комплексных солей закисного железа. В результате этого сокращается расход цианида.

Щелочь необходима также и в других стадиях цианирования. К числу последних можно отнести сгущение пульпы (коагулирующее действие извести и едкого натра), а также осаждение металлов из раствора.

Если цианистый раствор изолирован от руды (например, раствор, находящийся в запасных чанах), то главной причиной его разложения является гидролиз и растворение в растворе уголекислого газа, содержащегося в воздухе.

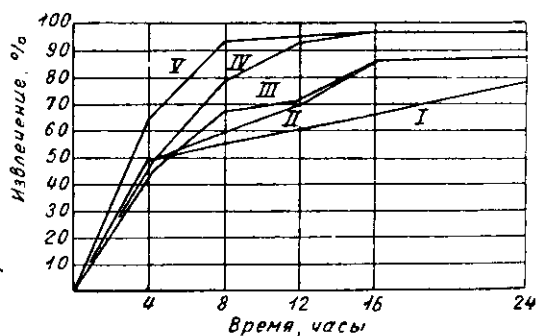


Рис. 59. Влияние размера частиц золота на растворение при выщелачивании пульпы.
Размеры частиц золота, мм: I + 0,15; II + 0,1; III + 0,074; IV + 0,057; V — 0,057

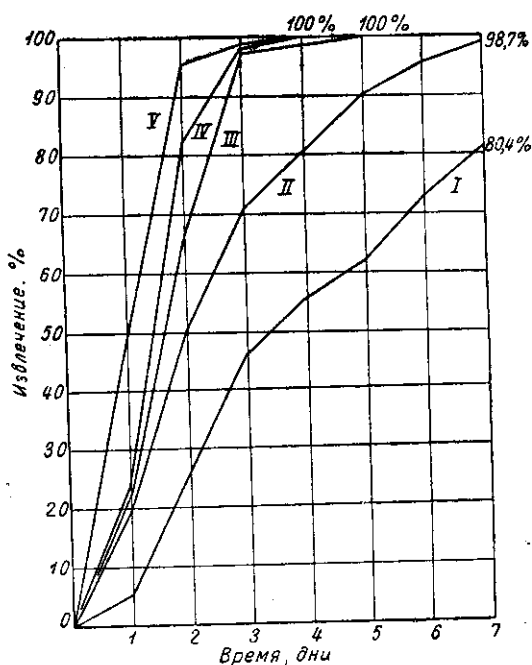
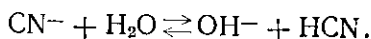


Рис. 60. Влияние размера частиц золота на растворение при выщелачивании просачиванием.
Размеры частиц золота, мм: I + 0,25; II — 0,25 + + 0,16; III — 0,16 + 0,074; IV — 0,074 + 0,057; V — 0,057

Поэтому растворы, не находящиеся в контакте с рудой, также должны содержать защитную щелочь определенной концентрации.

При гидролизе цианистого калия или другой употребляемой соли происходит следующая обратимая реакция:



Синильная кислота HCN — довольно летучее соединение ($t_{\text{кип}} = 26,5^\circ$). Потеря цианида в форме HCN достигает значительной величины.

Так, при содержании защитной щелочи в закрытых чанах около 0,01% CaO большая часть потерь цианида при обработке руды приходится на улетучивание HCN . При содержании щелочи 0,025% CaO можно констатировать только следы выделяющегося газообразного HCN .

Потеря HCN вследствие улетучивания связана не только с гидролизом, но и в значительной степени с действием уголекислоты воздуха. Кроме того, потеря цианида происходит вследствие образования и других (азульминовых) соединений азота и углерода, бесполезных для цианирования.

Константа равновесия вышеприведенной реакции гидролиза цианида определяется на основании закона действующих масс из следующего отношения концентраций:

$$\frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{HCN}]}{[\text{CN}^-]} = K_r,$$

где K_r — константа гидролиза.

Для температуры 25° установлено, что $K_{25} = 1,54 \cdot 10^{-5}$.

В отсутствие защитной щелочи в вышеприведенном отношении молекулярные концентрации KOH и HCN можно считать равными. Зная величину K_r , можно подсчитать величину гидролиза для различных концентраций растворов цианистого калия.

Введением одноименных ионов можно достигнуть подавления гидролиза. Например, вводя в раствор некоторое количество щелочи, концентрация которой будет равна a , можно достигнуть подавления гидролиза согласно следующему уравнению:

$$[\text{HCN}] = \frac{1,54 \cdot 10^{-5} [\text{CN}^-]}{[\text{OH}^- + a]}.$$

В присутствии 0,004% NaOH гидролиз значительно понижается и при столь низкой концентрации, как 0,016% KCN , достигает всего 2,44% (вместо 10% в отсутствие щелочи). Присутствие в растворе 0,008% NaOH при той же концентрации KCN ограни-

чивает гидролиз 1,2%. Таким образом, можно считать, что присутствие в растворе 0,01% NaOH защищает цианистые растворы от разложения гидролизом.

Эта концентрация щелочи защищает от гидролиза растворы, не находящиеся в контакте с рудой, но ввиду того, что эти растворы подвергаются действию уголекислоты воздуха, через некоторое время концентрация щелочи в них понижается и гидролиз достигает значительной величины.

Концентрацию щелочи повышают для нейтрализации кислот, образующихся при окислении сульфидных минералов. Создание условий для коагуляции ила также требует определенной концентрации щелочи. В результате указанных причин концентрация щелочи должна быть значительно выше указанного предела концентрации, защищающей растворы от гидролиза.

Ряд условий ведения цианистого процесса не позволяет повышать концентрацию щелочи сверх указанного выше минимума. К таким условиям относятся следующие:

1. В цианистых растворах с повышенной концентрацией щелочи понижается скорость растворения золота и серебра вследствие образования на их поверхности пленок. Эти пленки особенно сильно снижают извлечение при выщелачивании просачиванием. При обработке руды перемешиванием рыхлые пленки вследствие трещин непрерывно удаляются с поверхности выщелачиваемого металла.

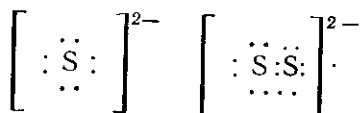
2. Значительная концентрация щелочи вызывает непроизводительный расход цинка при осаждении металла цинком из цианистого раствора. Слишком обильное выделение водорода при этом затрудняет осаждение.

3. Взаимодействие цианистого раствора с некоторыми минералами (например, сурьмянистыми) значительно усиливается в присутствии щелочи.

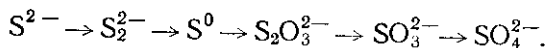
На окисление сульфидов и на их взаимодействие с реагентами оказывает влияние отношение числа атомов металла к числу атомов серы в минералах и расположение серы в кристаллической решетке. При избытке атомов серы и расположении их на поверхности граней кристаллической решетки активность сульфида к кислороду в общем случае возрастает. Это согласуется с тем, что, как показано С. В. Бессоновым, в первую очередь в решетке сульфида окисляются атомы серы.

Для понимания свойств сульфидов существенное значение имеет особенность сдвоенного аниона S_2^{2-} или $[S - S]^{2-}$, установленная Н. В. Беловым; она заключается в меньшем ионном радиусе серы в состоянии S_2^{2-} , чем в состоянии S^{2-} , т. е. одинарного иона.

Это можно продемонстрировать следующими схемами структуры анионов S^{2-} и S_2^{2-} :



Меньшие размеры двоечного аниона способствуют более быстрой его диффузии к поверхности минерала и скорейшему окислению. Анионные сдвиги связаны со способностью серы в зависимости от интенсивности окисления входить в различные анионные радикалы. На основании кристаллохимических представлений при окислении сульфидных минералов в соединениях серы последовательность окисления может быть представлена рядом:



Таким образом, между одинарным анионом и элементарной серой стоит двоечный анион серы.

Образование двоечного аниона серы дает возможность разъяснить особенности окисления пирротина. В его кристаллической решетке имеются ионы Fe^{2+} , Fe^{3+} и S^{2-} . За счет достаточного окислительного воздействия происходит анионный сдвиг $2S^{2-} \rightarrow S_2^{2-}$.

При этом происходит скачкообразное изменение и пирротин переходит в FeS_2 , катионы Fe^{3+} выносятся на поверхность, где при интенсивной аэрации образуют гематитовые или магнетитовые пленки. Это, как указывалось выше, создаст при аэрации более устойчивую депрессию пирротина, чем пирита. Пирротин лишь вначале устойчив к окислению, но при достаточном действии окислителя начинает быстро окисляться. Пирротин активно адсорбирует кислород, что вызывает начальную гидрофобизацию поверхности. Этому способствует расположение атомов в решетке. Глубинное же окисление начинается по истечении известного времени и протекает энергично.

Рассматривая гидрометаллургические процессы в сульфидных пульпах, следует иметь в виду, что в щелочной среде окисление сульфидов усиливается, а в кислой среде действие кислорода менее интенсивно.

В водных (бесцианистых) пульпах реакции¹, идущие с участием ионов, содержащих серу, происходят в направлении образования анионов $S_2O_3^{2-}$ и SO_4^{2-} , в цианистых пульпах наиболее устойчивыми анионами являются CNS^- и SO_4^{2-} . В присутствии суль-

¹ И. К. Скобеев, Труды ИГД АН СССР, 1955, т. II.

фидов, растворимых в щелочных растворах (As_2S_3 , Sb_2S_3), появляются анионы окси-, сульфо- и оксисульфосолей, затрудняющие образование аниона $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и способствующие образованию анионов HS^- и S^{2-} .

Следует заметить, что анионы SO_3^{2-} , AsO_3^{2-} и CN^- непосредственно связывают избыточную серу поли- и дисульфидов (пирротин, пирит, марказит), а также арсенопирита и высших полиитионатов. При этом анионы SO_3^{2-} и $\text{As}_2\text{O}_3^{2-}$ проявляют заметные защитные свойства по отношению к цианиду, так как переводят активную серу сульфидов в более устойчивые в цианистом растворе соединения ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{AsO}_3\text{S}^{3-}$).

Защитное действие щелочи по отношению к цианиду в сульфидных пульпах, кроме указанных выше нейтрализации пульпы и перевода солей железа в гидраты с окислением соединений закиси, вызывает окисление активной (избыточной) серы и сорбционное насыщение поглощающего комплекса, что предотвращает образование роданидов. Эти процессы могут быть полностью осуществлены только при предварительной щелочной обработке сульфидной пульпы до введения в нее цианида.

Среди реакций взаимодействия цианистых растворов с составляющими руду минералами первое место принадлежит реакциям с железом. Колчеданное оруденение характеризует большую часть золотоносных кварцевых и силикатных рудных тел, встречаемых в месторождениях золота и серебра.

Цианистые растворы взаимодействуют не столько с неразложившимися сульфидами, сколько с продуктами их окисления. Процесс окисления пирита и марказита может быть разделен на следующие стадии:

1) окисление вследствие выветривания или при измельчении в воде, приводящее к разложению FeS_2 с частичным выделением FeS и S ;

2) образование H_2SO_3 и H_2SO_4 в результате окисления серы, содержащейся в FeS_2 , а также выделившейся в свободном виде в первой стадии разложения; окисление FeS , являющееся результатом первой стадии окисления и приводящее к образованию FeSO_4 ;

3) образование сульфата трехвалентного железа $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ при окислении FeSO_4 ;

4) гидролиз сульфата окиси железа с образованием нерастворимого основного сульфата $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$;

5) переход основного сульфата окиси железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$ с той или иной степенью гидратации.

Надо заметить, что все указанные продукты окисления встречаются в лежалых хвостах и отвалах, причем железо в них нередко может присутствовать в форме соединений закиси, вызываю-

щих высокий расход цианида. Аналогичный процесс окисления сульфидных руд происходит в самом месторождении¹.

В зависимости от скорости окисления сульфидов, происходящего с образованием соединений закиси железа и кислот, различают быстро окисляющиеся и медленно окисляющиеся колчеданы. К медленно окисляющимся колчеданам относят различные пириты, особенно те, которые кристаллизуются в крупных кубах и пентагональных додекаэдрах гемиздриии кубической системы. По-видимому, в эту группу в зависимости от плотности сложения могут быть иногда включены и некоторые другие сульфиды железа.

Медленно окисляющиеся колчеданы в неразложившемся состоянии легко остаются неизмененными как на складе руды, так даже при измельчении и при дальнейшем цианировании в чанах. Иногда большой избыток кислорода при аэрации может вызвать разложение колчеданов — окисление при длительном контакте с раствором.

К быстро окисляющимся колчеданам относят большую часть различных марказитов, некоторые пириты и пирротины и все мелкозернистые рыхлые колчеданы. Эти колчеданы легко окисляются в месторождении, а добытые колчеданные руды окисляются при лежании на влажном воздухе. Особенно быстро идет окисление при измельчении и дальнейшем цианировании, а также при лежании в отвалах амальгамационных фабрик, если цианирование не следует непосредственно за измельчением и амальгамацией.

Окисление серпистых минералов иногда происходит в настолько значительных размерах, что лишает возможности вести цианирование вследствие высокого расхода цианида и поглощения большей части кислорода на реакции окисления сульфидов. В таких случаях иногда применяют предварительную продувку воздуха в щелочной среде для окисления колчеданов и перевода их в гидрат окиси железа.

Известковая обработка пульпы дает наиболее эффективные результаты при содержании марказита и пирита (иногда — пирротина, арсенопирита). При этом достигается нейтрализация кислоты, окисление мелкого железа, насыщение поглощающего комплекса и перевод избыточной серы в менее активную форму. Когда количество окисляющихся колчеданов не так велико, может оказаться полезным накислороживание растворов.

В производственной практике установлено, что при пользовании рудничной водой почти всегда понижается содержание кислорода (до 2—3 мг/л, а иногда и ниже) по сравнению с нормальным содержанием (7—9 мг/л).

¹ См. монографию С. С. Смирнова. Зона окисления сульфидных месторождений. Академиздат, 2-е изд., 1955.

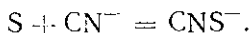
Надо заметить, что два вышеуказанных типа колчеданов имеют ряд переходов, связанных как с наличием промежуточных типов, так и с образованием смесей колчеданов, принадлежащих к вышеуказанным группам. Так, при окислении марказита довольно интенсивно идет следующая реакция:



В результате первой стадии окисления колчеданов в слабом водном растворе щелочи, насыщенном кислородом, из пирита и марказита образуются сернистоокислые и серноватистоокислые соли, а из пирротина — одни серноватистоокислые соли, но в большем количестве, чем сумма тех и других, образующихся из пирита и марказита. Расход кислорода обычно также получается наибольший для пирротина, а наименьший для пирита.

Таким образом, из этих трех минералов пирротин надо признать наиболее нежелательным при цианировании.

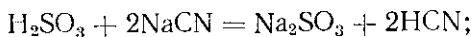
Свободная сера, получающаяся вследствие частичного окисления сульфидов (или сера из серноватистоокислых соединений, образующихся при действии извести или едкого натра на сульфиды), реагирует с цианидом, образуя роданистую соль:



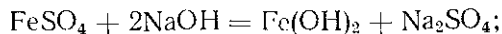
Для быстро окисляющихся колчеданов возможна реакция:



При действии образующихся кислот при отсутствии достаточной концентрации защитной щелочи происходят реакции:



Соединения закисного железа реагируют в присутствии щелочи следующим образом:



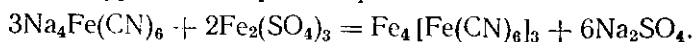
Цианистое железо в избытке цианида растворяется с образованием железистосинеродистой соли:



В щелочных растворах комплексные цианистые соединения железа не образуют солей тяжелых металлов, так как последние разлагаются щелочью с образованием соответствующего гидрата и железистосинеродистой соли щелочного или щелочноземельного металла:

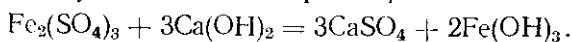


При отсутствии защитной щелочи может образоваться берлинская лазурь по следующей реакции:

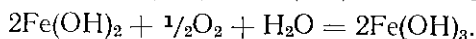
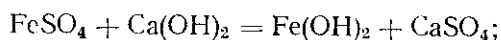


Из приведенной реакции следует, что при появлении в чанах синей окраски берлинской лазури необходимо добавить щелочь, в противном случае потери цианида будут слишком велики и концентрация HCN в окружающей атмосфере станет недопустимой.

В присутствии достаточного количества щелочи растворимые соли окиси железа и нерастворимые основные сульфаты разлагаются с образованием осадка гидрата окиси железа, который не взаимодействует с цианистым раствором:



Ввиду этого соли закиси железа, образующиеся в процессе обработки, следует возможно скорее переводить в соли окиси и заканчивать этот процесс образования гидрата окиси до момента первого контакта с цианистым раствором:

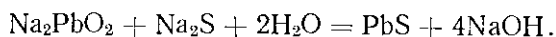


Вышеприведенные реакции взаимодействия с известью указывают на образование двух нерастворимых веществ. Одно из них — гидрат окиси железа — не вызывает затруднений в процессе обработки. Другое — сернокислый кальций — образует нерастворимый осадок, отлагающийся на внутренней поверхности аппаратуры и вызывающий необходимость ее чистки (особенно трубопроводов).

Едкий натр при употреблении в качестве защитной щелочи обходится дороже извести, но способствует более быстрому разложению некоторых сульфидов и замедляет процесс сгущения, а в некоторых случаях — и просачивание раствора через слой руды.

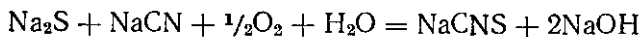
Растворимые щелочные сульфиды нередко образуются в цианистых растворах в результате взаимодействия с сульфидами железа и с сульфидами серебра. Кроме того, сульфиды иногда содержатся в препаратах солей.

Осаждение растворимых сульфидов может быть произведено соединениями свинца по реакции



Если отсутствуют соединения свинца и ртути, то растворимые сульфиды могут образовать нерастворимые сульфиды цинка или свинца в процессе осаждения золота и серебра из цианистых растворов цинком. Растворимые сульфиды в присутствии кислоро-

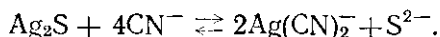
да взаимодействуют со щелочными цианидами, образуя роданистые соли



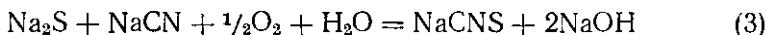
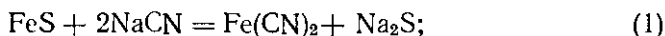
и являясь причиной значительного поглощения кислорода из растворов.

Сернистые щелочи (Na_2S , K_2S), не удаленные из цианистого раствора по одной из вышеприведенных реакций, могут значительно снизить извлечение цианированием. Они замедляют растворение золота и серебра, так как являются восстановителями и поглощают кислород согласно реакции, по которой цианид переходит в роданистую соль.

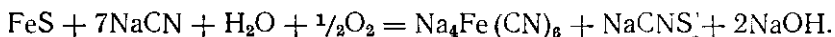
Осаждение серебра сернистыми щелочами из цианистого раствора в некоторой степени может произойти вследствие обратимой реакции:



Медленно протекающая реакция взаимодействия цианида с сернистым железом, получающимся в результате частичного окисления колчеданов, происходит по следующим уравнениям:



Суммируя эти уравнения, получим:



Металлическое железо и сталь в форме листового материала и в виде других изделий практически не взаимодействуют с цианистыми растворами, так как поверхность железа покрыта пленкой окислов.

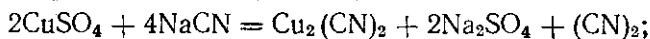
Тонкоизмельченное металлическое железо, попадающее в руду вследствие изнашивания рабочих частей дробильной аппаратуры, стальных шаров, стержней и т. д., составляет обычно от 0,5 до 2,5 кг/т руды. Оно медленно взаимодействует с цианистыми щелочными солями, так как при измельчении руды в растворе обнажается свежая поверхность железа. Вследствие этого повышается расход цианида и, в некоторых случаях, из-за понижения концентрации кислорода в растворе может понизиться и извлечение золота.

Соединения меди, содержащиеся в обрабатываемой руде, являются причиной образования комплексных цианистых соединений.

Металлическая медь и соединения меди в форме закиси, окиси, гидрата окиси, сульфата и основных карбонатов (малахит

и азурит) полно и довольно быстро растворяются в цианистых растворах. Простые сульфиды, как халькозин Cu_2S и ковеллин CuS , а также некоторые другие медные минералы (борнит, энаргит и тетраэдрит), взаимодействуют с цианистыми растворами и образуют растворимые соединения. Хризоколла ($\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) весьма слабо взаимодействует с цианистым раствором. Меньше всего меди переходит в раствор из халькопирита (CuFeS_2), причем растворение последнего, по-видимому, начинается после предварительного разложения с образованием продуктов его окисления.

При действии избытка цианистого раствора на сернокислую соль меди происходят следующие реакции:



В золотосодержащих растворах при цианировании обычно присутствует ион $\text{Cu}(\text{CN})_2^{2-}$, а в растворах с низкой концентрацией цианида (например, при флотации) присутствует ион низшего комплексного соединения $\text{Cu}(\text{CN})_2^{-}$.

Для реакции

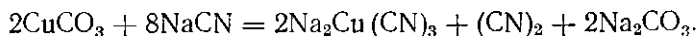
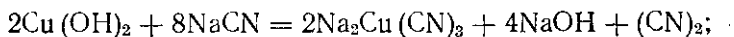


константа $K = 6,3 \cdot 10^4$, следовательно

$$\frac{[\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}]}{[\text{Cu}(\text{CN})_2^{-}][\text{CN}^{-}]} = 6,3 \cdot 10^4; \quad \frac{\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}}{\text{Cu}(\text{CN})_2^{-}} = 6,3 \cdot 10^4 \cdot [\text{CN}^{-}].$$

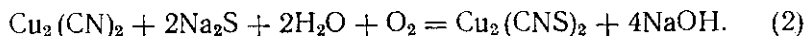
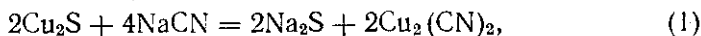
Концентрации этих двух комплексных ионов равны между собой при концентрации свободного CN^{-} около 10^{-5} г-мол/л. Для низшего комплексного иона константа диссоциации $K_d = 3,4 \cdot 10^{-24}$, а для $\text{Cu}(\text{CN})_2^{2-}$ $K_d = 5,4 \cdot 10^{-29}$.

При взаимодействии гидрата окиси и карбоната меди с раствором щелочного цианида растворение идет по следующим реакциям:



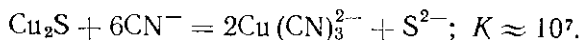
Особенностью приведенных реакций является восстановление меди в присутствии избытка цианида до одновалентной. Это происходит за счет окисления цианида, приводящего к образованию дициана $(\text{CN})_2$.

При действии раствора щелочного цианида на сернистую медь происходят следующие реакции:



Как следует из этих реакций, в цианистом растворе кислород участвует в растворении сернистой меди, окисляя образующийся при этом сернистый натрий до роданистой соли.

Реакция растворения, согласно уравнению (1), может идти и без окисления:



Следует заметить, что при определенной концентрации щелочи роданид меди неустойчив и переходит в гидрат окиси, а затем при действии цианистого раствора — в цианид меди.

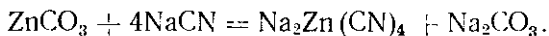
Образующиеся соли цианистой и роданистой меди растворяются в цианистом растворе. Состав растворимого соединения роданистой меди не может считаться окончательно установленным. Имеются указания на образование цианистого комплекса роданистой меди с шестью молекулами цианида.

В результате весьма активного взаимодействия цианистого раствора со многими медными минералами присутствие меди в количестве десятых долей процента в форме окисленных и некоторых сульфидных минералов может сделать нерентабельным процесс цианирования, если только не применять специальные методы обработки.

Иногда в присутствии меди серебро трудно поддается извлечению цианированием. Это может быть связано с нахождением его в составе таких минералов, как например, $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Ag}_2\text{S}$ (стромейерит).

Характерным свойством медных минералов является резкое уменьшение взаимодействия их с цианистыми растворами при понижении концентрации последних. На этом основана практика цианирования медистых золотых руд слабыми растворами.

Минералы цинка сравнительно редко встречаются в золотых рудах. Окисленные минералы весьма легко растворяются в цианистом растворе:



Сульфид цинка (сфалерит) в руде, не подвергшейся окислению, слабо взаимодействует с цианистым раствором с образованием комплексного соединения цинка и роданистой соли. При этом нужно заметить, что цинковая обманка одних месторождений в большей степени взаимодействует с цианидом, чем цинковая обманка других месторождений. Частично окисленный сфалерит значительно сильнее взаимодействует с цианистым раствором, повышая расход реактивов.

Влияние примесей в растворе. В результате взаимодействия с минералами в цианистых растворах накапливаются примеси, оказывающие значительное влияние на растворение при выщелачивании и осаждение металлов. Это влияние возни-

кает как в результате химического взаимодействия растворенных веществ с поверхностью растворяющегося минерала, так и вследствие адсорбции поверхностно-активных веществ, являющихся иногда компонентами растворов.

Понижение активности растворов вследствие присутствия в них примесей особенно изучено для условий цианистого процесса извлечения золота и серебра¹.

Величина понижения извлечения весьма сильно колеблется, так как большое количество примесей в растворе не при всех условиях снижает его активность в равной мере².

Понижение активности в присутствии примесей иногда называют утомляемостью цианистых растворов. Причина утомляемости цианистых растворов — накопление примесей в рабочем растворе, в результате которого растворяющая способность загрязненного раствора становится меньше, чем свежего, имеющего ту же концентрацию свободного цианида.

В результате действия примесей на поверхности частиц золота возникают пленки, механически затрудняющие растворение.

Кинетика образования и размеры пленок, возникающих в присутствии примесей на поверхности металла, детально изучены М. Д. Ивановским методом радиоактивных изотопов.

Вещественный состав руды оказывает на активность цианистых растворов существенное влияние. Одна и та же концентрация примесей при одинаковой концентрации свободного цианида различно влияет на растворимость в зависимости от минералогического состава руды.

Наиболее активно действуют медисто- и цинкосинеродистые соли. При увеличении концентрации меди и цинка в растворе скорость растворения золота и серебра падает непрерывно. Для меди образование пленок происходит с концентрации 0,03 %, а для цинка — с концентрации 0,05 %.

Наиболее плотная пленка образуется на поверхности золота при взаимодействии с медистосинеродистой, а наименее плотная — с железистосинеродистой солью. Это объясняется меньшей стойкостью медной соли $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CN})_3$, чем железистосинеродистой.

В производственных условиях цианирования пленки с поверхности золотин частично удаляются в результате механического трения в процессе взмучивания пульпы. При цианировании в

¹ И. Н. Плаксин. Взаимодействие сплавов и самородного золота со ртутью и цианистыми растворами, ОНТИ, 1937. И. Н. Плаксин и М. Д. Ивановский. Сборник трудов Минцветметзолото, 1940, № 9; 1956, (Юбил. сб.), № 25; И. Н. Плаксин и С. В. Бессонов. Известия АН СССР, ОТН, 1948, № 6.

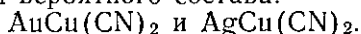
² И. Н. Плаксин и Н. А. Суворовская. Известия Ин-та физико-химического анализа АН СССР, 1938, т. 10, стр. 187.

шаровой мельнице пленки удаляются еще более интенсивно. Таким образом, степень утомляемости раствора зависит не только от его состава, но и от условий выщелачивания.

Применение радиоактивных изотопов («меченых атомов») подтвердило, что если в цианистом растворе присутствуют комплексные соединения меди, то они вступают во взаимодействие с металлическим золотом и серебром с образованием поверхностной пленки.

Начальной стадией возникновения пленок является адсорбция комплексных анионов меди поверхностью металла под действием сил электростатического притяжения, усиливаемых поляризацией ионов. Отрицательно заряженные анионы $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ притягиваются положительно заряженными ионами золота и серебра внутренней обкладки двойного слоя и удерживаются во внешней его части.

В процессе адсорбции анионов $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ должна играть значительную роль специфическая адсорбция, вызываемая действием химических сил и накладывающаяся на чисто электростатическое притяжение. Химическая связь приводит к образованию поверхностных соединений ионов золота и серебра с комплексными ионами меди вероятного состава:



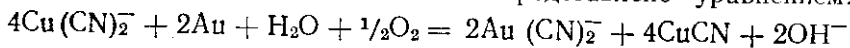
Адсорбированные комплексные ионы меди образуют экранирующий слой, затрудняющий поступление реагентов и взаимодействие их с ион-атомами золота и серебра. Адсорбция комплексных ионов меди облагораживает электродный потенциал золота и серебра, вследствие чего тормозится анодный процесс растворения металла.

Значительное влияние на адсорбцию комплексных анионов меди оказывает соотношение концентраций этих ионов и ионов свободного цианида. При относительном увеличении концентрации ионов $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ количество их в адсорбционном слое возрастает и наоборот. Для уменьшения адсорбции комплексных анионов меди необходимо повышение концентрации раствора по NaCN . Этому же способствует выравнивание концентрации цианид-ионов перемешиванием раствора.

При взаимодействии золота и серебра с комплексными цианидами меди большую роль играет образование поверхностных пленок фазового характера, состоящих из простого цианида меди.

Высший комплекс $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ менее устойчив, чем комплексная соль золота. При понижении концентрации свободных цианид-ионов он переходит в низший комплекс $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ и отдает свободный цианид на растворение золота. Благодаря этому анион $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ является растворителем золота.

Низший комплексный анион $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ более устойчив, чем высший. Константа нестойкости этого комплекса $K_{\text{HCu}(\text{CN})_2^-} = 1,6 \cdot 10^{-24}$. Однако взаимодействие золота и серебра с анионом $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ происходит и может быть представлено уравнением:

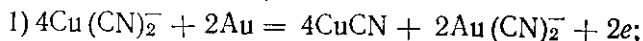


При недостатке свободного цианида в диффузионном слое золото переходит в раствор за счет цианид-ионов, отщепляемых от комплексных анионов $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$. При разложении последних выпадает осадок CuCN , который покрывает поверхность металла и затрудняет дальнейшее растворение его.

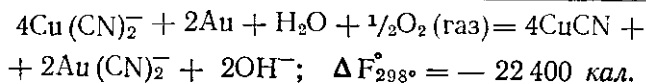
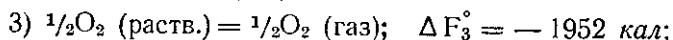
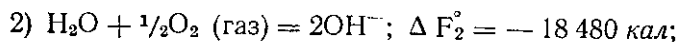
Несмотря на прочность иона $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$, возможность разложения его при взаимодействии с ионом золота объясняется тем, что ион золота характеризуется большой поляризуемостью и образует комплексные цианиды, отличающиеся еще большей устойчивостью:

$$K_{\text{HAu}(\text{CN})_2^-} = 2,6 \cdot 10^{-38}.$$

Термодинамическую возможность растворения золота и серебра в растворе $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ определяют для стандартных условий путем расчета величины изменения свободной энергии при протекании вышеприведенной реакции:



$$\Delta F_1^\circ = 4 \cdot 24\,798 + 2 \cdot 66\,218 = -4 \cdot 58\,399 = -1968 \text{ кал};$$



На основании полученного значения ΔF° определяют константы равновесия реакции:

$$\Delta F_{298^\circ}^\circ = RT \ln K = -1364,9 \ln K;$$

$$\lg K = \frac{22\,400}{1864,9} = 16,4114.$$

Отсюда $K = 2,58 \cdot 10^{16}$.

Значение константы равновесия показывает, что растворение золота в растворе $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ в присутствии кислорода с образованием осадка CuCN термодинамически возможно. Аналогичные расчеты для реакции растворения серебра дали значение константы равновесия $K = 3,14 \cdot 10^{12}$.

Выделяющаяся CuCN образует фазовую поверхностную плен-

ку, тормозящую растворение металла. Количество осаждающейся CuCN находится в зависимости от соотношения концентраций $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ и CN^- , определяющего степень участия ионов $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ в растворении золота. Чем выше относительная концентрация ионов, тем меньше плотность образующейся пленки и медленнее снижение скорости растворения металла. При отсутствии в растворе свободного цианида быстро образуется сплошная пленка CuCN и растворение золота почти полностью прекращается.

Для уменьшения пассивирующего действия комплексных цианидов меди следует поддерживать на необходимом уровне относительную концентрацию свободного цианида в растворе. Большая роль этого фактора определяется также тем, что цианистая медь растворима в избытке свободного цианида, поэтому при повышении концентрации NaCN устойчивость пленки CuCN уменьшается.

Около 40—50% меди, отмываемой водой, можно отнести к адсорбированным комплексным анионам; преимущественно в форме простого цианида находятся 35—45% меди, извлекаемой горячими растворами аммиака и соляной кислоты; около 15% меди, не растворимой растворами аммиака, аммонийных солей и соляной кислоты, по-видимому, присутствует в форме восстановленной меди, атомы которой входят в состав кристаллической решетки поверхностного слоя золота.

Иногда утомляемость растворов в большей степени проявляется при совместном нахождении в растворе примесей, например соединений цинка вместе с железистосинеродистой солью.

Кроме рассмотренных случаев, утомляемость наблюдается при наличии в растворе соединений сурьмы. В этом случае извлечение понижается как в результате поглощения кислорода из раствора сернистой солью при ее окислении, так и в результате образования пленок на поверхности растворяющегося металла в присутствии сурьмянистых соединений.

Скорость растворения понижается также и при действии некоторых реагентов, вводимых при выщелачивании. Примером может являться действие избытка щелочи, применяемой при цианировании. Так, в цианистых растворах с повышенной концентрацией щелочи понижается скорость растворения золота и серебра. На рис. 61 показано влияние концентрации едкого натра на скорость растворения пластины золота, находящейся в цианистом растворе, а на рис. 62 — аналогичное влияние концентрации извести.

Падение скорости растворения в данном случае является результатом возникновения на поверхности металла тонкой пленки, образующейся вследствие действия гидрата окиси натрия или гидрата окиси кальция на поверхность растворяющегося металла.

На скорость растворения также влияют поверхностно-активные вещества.

В качестве примера можно привести действие флотационных реагентов, особенно собирателей. В присутствии собирателей поверхность самородных металлов или сульфидов покрывается пленкой, отчего становится гидрофобной. В результате ухудшается смачиваемость самородных металлов или сульфидов; их поверхность остается покрытой прилипшей газовой пленкой или

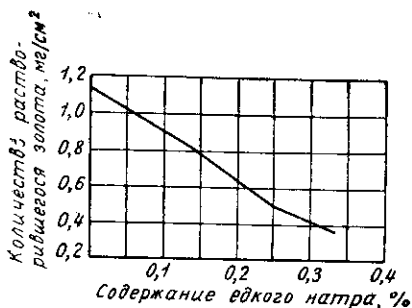


Рис. 61. Влияние едкого натра на понижение скорости растворения золота в цианистом растворе

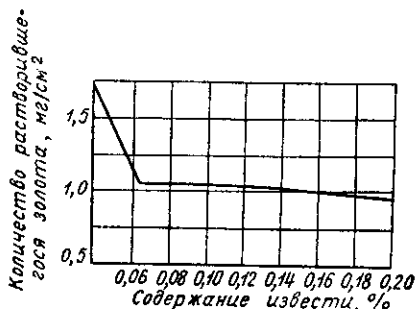


Рис. 62. Влияние извести на понижение скорости растворения золота в цианистом растворе

слоем адсорбированных молекул собирателя, что ведет к замедлению растворения и к снижению извлечения.

Эти пленки, как и образованные солями меди, цинка и щелочью, можно разрушить как механически (трением), так и химически (взаимодействие с цианидом). Частично же эти пленки остаются, а при достаточной концентрации собирателя образуются вторично.

§ 29. Выщелачивание просачиванием раствора (перколяция)

Выщелачивание просачиванием раствора (перколяцией) применяют для обработки руд, легко доступных выщелачиванию при относительно крупном помоле, допускающем просачивание раствора через значительный слой руды.

Скорость просачивания (понижение уровня раствора в чане над загруженным песком в единицу времени) измеряется в сантиметрах или миллиметрах в час. Она является основной характеристикой материала, поступающего на выщелачивание просачиванием.

Скорость просачивания раствора является функцией пористости материала, степени его заиленности и высоты загрузки в чане.

На скорость просачивания руды существенно влияет также структура отдельных кусков обрабатываемой руды (трещины, поры, капиллярные каналы) и взаимное их расположение. Взаимное расположение и ассортимент частиц по крупности определяют количество межчастичных пор, доступных заполнению раствором. От величины и расположения этих пор зависит скорость просачивания раствора.

Для геометрической характеристики расположения частиц следует ввести понятие «элементарная ячейка». Эти ячейки характеризуют расположение частиц. Форма ячеек определяется плоскостями, проведенными через центры частиц. На рис. 63 показано ромбоэдрическое расположение сферических частиц, а на рис. 64 представлена ячейка, характеризующая это расположение. Поры, образованные частицами при плотном расположении, показаны на рис. 65.

Объем пор является наибольшим при кубическом расположении частиц, т. е. когда отдельные ячейки представляют кубы.

Сравнительная характеристика расположения сферических частиц при кубической и ромбоэдрической ячейках приведена в табл. 15.

Для практической оценки пористости, а следовательно, и количества влаги, вмещающейся в измельченное вещество при пропитывании его, количество пор рассчитывают на основании определения удельного и объемного (насыльного или кажущегося) веса.

Обозначим пористость через V , удельный вес — через D , объемный вес — через P , тогда

$$V = 1 - \frac{P}{D},$$

или

$$V = P \left(\frac{1}{P} - \frac{1}{D} \right).$$

Пример. Удельный вес руды — 2,7; объемный вес песка — 1,35; тогда пористость $V = 1,35 \left(\frac{1}{1,35} - \frac{1}{2,7} \right) = \frac{1}{2}$, т. е. 50%.

Существенное значение для характеристики пористости имеет способ загрузки — мокрый или сухой, а также и укладка частиц — свободная или с уплотнением (например, при встряхивании или надавливании) (табл. 16).

Зная удельный вес вещества и задавшись расположением частиц, не трудно найти количество воды (или водного раствора), необходимое для заполнения пор; то же число определяет количество раствора M_c , подлежащее вытеснению при последующей

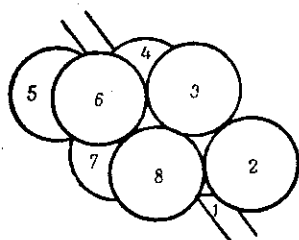


Рис. 63. Ромбоэдрическое расположение частиц

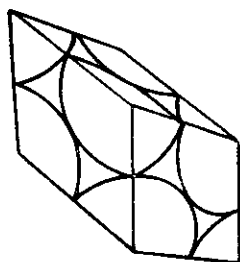


Рис. 64. Ячейка ромбоэдрического расположения частиц

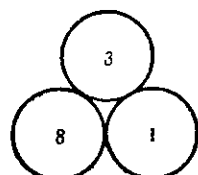
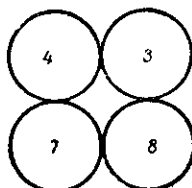
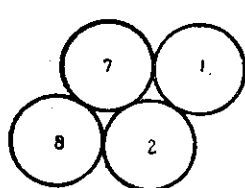


Рис. 65. Поры между частицами при ромбоэдрическом расположении частиц

Таблица 15

Сравнительная характеристика расположения сферических частиц

Характеристика ячейки	Объем одной ячейки	Объем пустот	Пористость %	Углы, образованные гранями ячейки, град.		
Кубическая	d^3	$0,48 d^3$	47,64	90	90	90
Ромбоэдрическая (два типа расположения)	$0,71 d^3$	$0,18 d^3$	25,95	60	90	120
				60	60	90

Таблица 16

Влияние способа загрузки и уплотнения песка на его пористость
для материала крупностью 0,40—0,85 мм, %

Состав песка	Удельный вес	Способ загрузки			
		сухой		мокрый	
		без уплотнения	после встряхивания	без уплотнения	после встряхивания
Кварц	2,650	48,13	41,20	53,88	43,96
Кальцит	2,665	50,50	40,76	54,50	42,74

промывке слабым раствором или водой. Так, при ромбоэдрическом расположении частиц (пористость ~26) уд. вес. 2,7:

$$M_c = \frac{26 \times 100}{74 \times 2,7} = 13,1.$$

При кубическом расположении (пористость ~47,5) для той же руды:

$$M_c = \frac{47,5 \times 100}{52,5 \times 2,7} = 33,5.$$

Просачиванием выщелачивают материал, для которого скорость просачивания составляет не менее 2 см/час. Материал, уровень раствора над которым понижается медленнее, чем на 2 см/час, обрабатывать просачиванием раствора невыгодно. В некоторых случаях для ускорения просачивания и улучшения аэрации применяют отсасывание раствора, для чего к пространству между днищем чана и фильтром, на который загружается песок, присоединяют вакуум. Удовлетворительной скоростью просачивания при выщелачивании мелкого материала считают 3 см/час, а хорошей — 5 см/час и выше.

Скорость движения раствора по каналам, образуемым порами песка, значительно выше, чем скорость просачивания. Принимая пористость песка равной около 50%, скорость движения через поры следует считать в два раза большей скорости просачивания, измеренной над уровнем песка, загруженного в чан.

На скорость просачивания раствора влияет содержание в песке глинистого и вообще коллоидного материала, а также неоднородность зернистой части песка по крупности. При повышенном содержании или в плохо классифицированном песке фильтрация происходит медленно, окончание выщелачивания затягивается, повышается количество влаги, задерживаемой песком, и извлечение понижается.

Вообще с уменьшением размера зерен песка скорость просачивания понижается, но если песок, легче поддающийся просачиванию, смешать с более крупным материалом, который также хорошо поддается просачиванию, то песок может быть менее проницаемым для раствора. Это произойдет только при определенном подборе размеров частиц, когда более мелкие при смешении плотно упакуются в промежутки, остающиеся между более крупными. Глубина нагрузки песка в чане также влияет на скорость просачивания. С увеличением высоты слоя песка в чане происходит соответствующее падение скорости просачивания.

В практике известны случаи применения перколяции к выщелачиванию неклассифицированной руды непосредственно после сухого измельчения (полная или «прямая» перколяция). Обычно такая перколяция применяется при обработке кускового материала. При обработке песка такой способ не применяется вследствие малой скорости просачивания, являющейся следствием значительного содержания в песке мелких классов¹.

Условия обработки песка во многом зависят от способа загрузки его в чаны. Загрузка должна удовлетворять следующим требованиям: 1) частицы песка, относящиеся к различным классам крупности, должны быть равномерно распределены во всей массе нагрузки; 2) нагрузка должна быть максимально рыхлой, т. е. содержать как можно больше пор; 3) в нагрузке не должно быть пустот в виде каналов, так как при последующей заливке растворов и промывке водой они послужат причиной образования промоин, через которые протекают растворы, не затрагивая или затрагивая в весьма малой степени остальную часть песковой нагрузки.

Заливка растворов в чан может быть нисходящей или восходящей. В первом случае растворы заливают сверху (на нагрузку); во втором — снизу (закачивают растворы под фильтр).

Восходящая заливка имеет существенные преимущества перед нисходящей, из числа которых отметим: 1) меньшее разбавление растворов (при загрузке в чан мокрых песка или руды); 2) уменьшение времени дренирования (время дренирования уменьшается вследствие того, что влага или предшествующий раствор вытесняется столбом жидкости, подаваемой в нижнюю часть чана); 3) более равномерное просачивание раствора через песок.

Способ восходящей заливки особенно хорош для выщелачивания песка, содержащего значительное количество тонкой шла-

¹ В некоторых случаях такой способ обработки оказался применимым и к неклассифицированному песку (на предприятиях Запсибзолото и Башзолото)

мовой фракции (ила). Поэтому он применяется при обработке плохо классифицированных или совсем неклассифицированных отвалов песка, а также при перколяции руды непосредственно после дробления (без классификации). В последнем случае дробленую руду во избежание сегрегации рекомендуется смачивать перед загрузкой и при обработке, а первый раствор закачивать снизу.

Плохо классифицированный материал при заливке растворов сверху настолько плотно слеживается после дренирования, что последующие растворы не могут пройти через его массу. Только непрерывная заливка снизу с удалением растворов сверху чана может обеспечить достаточную скорость просачивания.

Напор для подачи растворов снизу можно получить, помещая растворные чаны выше перколяционных или закачивая растворы центробежным насосом.

При заливке растворов снизу сокращается время работы чана, так как раствор можно подавать в чан одновременно с загрузкой последнего рудой. Это применяют новаторы производства для повышения производительности чана.

Перед заливкой растворов сверху в чан, загруженный сухим песком, закрывают чан выпускной трубы и держат его закрытым до тех пор, пока вся нагрузка не пропитается раствором и уровень последнего не поднимется над песком на 5—8 см. Это необходимо для того, чтобы избежать образования промоин при быстром движении раствора и участков плотного песка, плохо пропитанного раствором.

При обработке влажного песка заливку первых растворов сверху производят при открытом кране выпускной трубы для удаления через него воды или слабых растворов. Следует отметить, что при заливке на влажную загрузку сверху растворы сильнее смешиваются. Раствор или воду, вытесняемые при первой заливке рабочего раствора, контролируют на содержание реагента.

Методика выщелачивания определяется не только способом подачи, но также порядком заливки растворов различной концентрации. Выщелачивание можно вести, заливая раствор одной концентрации для контакта с загруженной рудой в течение определенного промежутка времени. После удаления первого раствора из чана заливают следующий раствор и т. д. Такая заливка может быть как периодической (т. е. прерываться периодами дренирования выщелачиваемого материала), так и непрерывной. Цель периодической заливки — меньше смещение предшествующего раствора с последующим и создание контакта с воздухом, когда для улучшения растворения необходим кислород.

Непрерывную заливку растворов целесообразнее производить при методическом выщелачивании просачиванием.

Методическое выщелачивание состоит в последовательном протекании в течение цикла выщелачивания заливаемых растворов различной концентрации через серию чанов. При этом применяют движение растворов по принципу противотока. По этому принципу на наиболее выщелоченную руду подают раствор, имеющий наибольшую растворяющую способность, т. е. имеющий наивысшую концентрацию растворителя.

Раствор, прошедший через серию чанов и имеющий вследствие этого пониженную концентрацию растворителя, подают на свежую порцию руды, наиболее легко поддающуюся выщелачиванию. В конце периода растворения выщелачивается наиболее трудно извлекаемая часть металла (упорные для растворения или неполностью обнаженные минералы).

Иногда при выщелачивании сначала заливают более крепкий раствор, а затем — более слабый. Преимуществом такой системы является то, что следующая заливка более слабого раствора способствует отмывке оставшегося в порах руды предыдущего (более концентрированного) раствора. Такой метод целесообразен в случае применения дорогих реагентов (например, цианида). При гидравлической загрузке песка в чаны применение этого метода несколько затрудняется излишней влажностью песка и значительным разбавлением ввиду этого первого (крепкого) раствора.

Выщелачивание песка просачиванием ведут в деревянных или железных чанах цилиндрической или прямоугольной формы с плоскими днищами. Чаны имеют ложные днища, покрытые фильтрующей материей. Чаще применяются деревянные чаны цилиндрической формы; железные чаны больших размеров изготовляют прямоугольными. В некоторых случаях прямоугольные железные чаны делают и небольших размеров; например, при скреперной выгрузке применяют низкие прямоугольные чаны емкостью 160 т.

Вместимость чанов обычно составляет 80—150 т. На больших предприятиях встречаются чаны на 400—800 т, а на предприятиях малого масштаба — на 25—70 т.

Для изготовления деревянных чанов применяют клепку из хорошо просушенного леса. Для этой цели чаще пользуются сосной или лиственницей, реже — пихтой. Клепку берут шириной 150—220 мм, толщиной 60—100 мм и хорошо пригоняют встык так, чтобы не было течи. Заготавливают клепку на точных станках с четырехсторонним строганием. Затем деревянные чаны стягивают железными обручами из круглого или полосового железа. Размеры, число и расположение обручей берут в соответствии с расчетом чана. Концы заготовок для обручей, имеющие нарезку, пропускают через соединительную муфту, после чего на них навинчивают гайки, которыми стягивают обруч. У больших чанов

обручи делаются секционными. Места стягивания одинарных или секционных обручей располагаются в шахматном порядке на стенке чана.

При установке обручей нужно следить за плотным прилеганием их к клепке.

Днище деревянного чана собирают из досок такой же толщины, как клепка; ширина этих досок несколько шире бортовой клепки. Их соединяют рейками (10×25 мм), которые загоняют в пазы ($10 \times 12,5$ мм) боковых обрезов досок, образующих

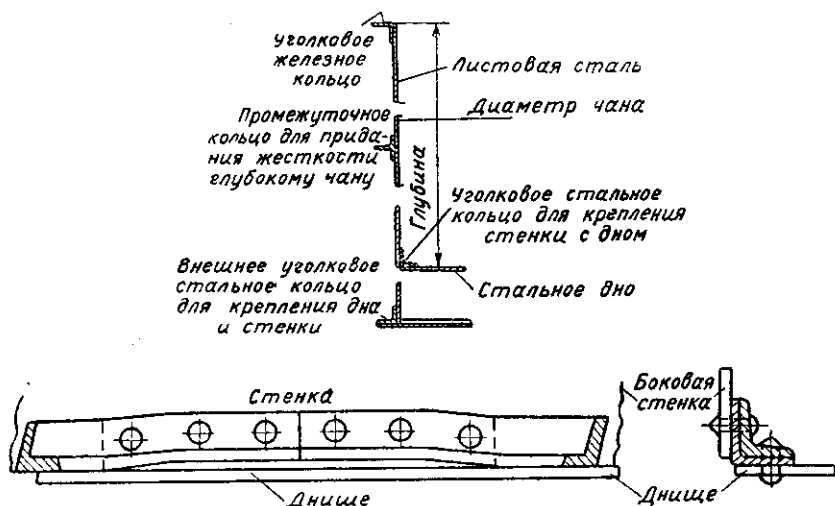


Рис. 66. Соединение и крепление стенок с днищем

стык. В бортовых клепках делают пазы соответственно толщине досок днища; клепки насаживают на обрез собранного днища. Пазы клепок образуют непрерывное кольцо глубиной около 30 мм, находящееся на высоте не менее 100 мм от нижнего конца клепок.

Железные чаны делают из листового железа, толщину которого берут по расчету; швы делают клепаными или сварными. Соединение и жесткость стенок чана с днищем достигаются укреплением уголковым железом (рис. 66). Такое же укрепление производят и по верхнему краю чана, а у глубоких чанов — также по середине чана тавровым железом.

Железные чаны дороже деревянных, но имеют существенное преимущество перед последними, так как они прочнее, не дают течи и стенки их не впитывают растворов. Железные чаны име-

ют несомненные преимущества в районах с жарким климатом (где дерево высыхает), там, где трудно получить на месте подходящий материал для клепки и при обработке руд, дающих богатые растворы. Кроме того, в случае применения пневматических устройств, состоящих из приспособлений для продувки воздуха через песок или отсасывания растворов, железные чаны имеют особенное преимущество перед деревянными. Типизированные размеры деревянных чанов представлены в табл. 17.

Таблица 17

Типизированные размеры цилиндрических деревянных чанов для выщелачивания песка (Гипрозолото)

Размеры чана			Вместимость, т	Число люков	Размер клепки, мм		Объем дерева, м ³	Число обрuchей	Вес, кг	
диаметр, м	высота, м	полезный объем, м ³			боковой	днища			обрuchей	люков
5	2,5	37	50	2	75×150	100×200	6,5	9	350	300
6	2,5	53,5	70	2	75×150	100×200	8,5	9	420	300
7	2,5	74	100	2	75×150	100×200	11	9	600	300
8	3,0	120	150	4	100×200	100×220	16,5	11	1100	600
9	3,0	153	200	4	100×200	100×220	20	11	1200	600
10	3,5	227	300	4	100×200	100×220	25	14	2300	600

Возможность просачивания раствора в чанах обеспечивается устройством ложных или фильтрующих днищ. Основой этого фильтра служат деревянные параллельные брусья (100×100 мм), уложенные с промежутками в 1 м. На первый ряд брусьев вкрест ему уложен второй ряд (обычно меньшего сечения) с промежутками по 150 мм. На нижней поверхности брусьев первого ряда сделаны треугольные прорезы (рис. 67) размером 55××20 мм для того, чтобы под ними раствор мог свободно стекать по днищу чана к выпускному отверстию.

На верхнем ряду брусьев помещен покров фильтра, который может иметь различное устройство. Иногда настилают круг, сшитый из холста, бязи или другого материала, диаметр этого круга на 500—600 мм больше диаметра чана. На поверхность покрова фильтра кладут камышковые, кокосовые или пеньковые маты или циновки, на последние вкрест верхнему ряду брусьев накладывают решетку из планок (30×75 мм) с промежутками между ними в 100—150 мм. Назначение этой решетки — защищать холст от повреждений лопатами. Планки пришивают гвоздями к верхнему ряду брусьев, на который настилают холст.

Решетку удобнее делать в виде секций такого размера, чтобы двое рабочих могли легко поднимать ее для очистки от забившихся при прохождении через фильтр песка или ила.

Фильтрующую материю уплотняют по краям фильтра, забивая веревку или канат вместе с краем холста в кольцевой зазор

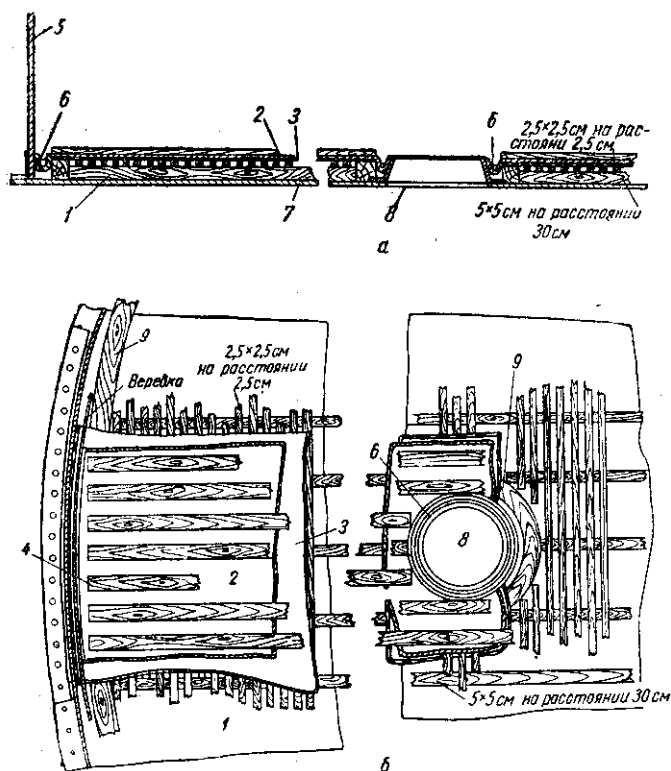


Рис. 67. Разрез (а) и план (б) фильтра чана для выщелачивания песка:

1 — днище; 2 — мат; 3 — фильтровальная ткань; 4 — защитная решетка; 5 — боковая стенка чана; 6 — уплотняющая веревка; 7 — треугольные вырезы; 8 — выгрузное отверстие; 9 — деревянное кольцо 8×8 см

между деревянной решеткой фильтра и стенкой чана. Для этого решетку делают на 50 мм меньше в диаметре, чем чан. Края фильтровальной материи прижимают к непрерывному ободку, который делают из гибких деревянных планок, прижимаемых к обрезу фильтра так, чтобы создать прокладку для забивания веревки и деревянных секторов в кольцевой паз между краем фильтра и стенкой чана.

Если применяется решетка, состоящая из секторов, в кольцевой паз укладывают деревянное кольцо сечением 75×75 мм так, чтобы между ними и стенкой остался зазор в 20—25 мм; в него забивают веревку диаметром около 12 мм.

У деревянного чана края матерчатого круга могут натягиваться на несколько сантиметров выше уровня фильтра. В этом случае их пришивают к стенкам чана гибкими деревянными планками. У железного чана уплотнение обычно достигается забиванием веревки и деревянных секторов в кольцевое пространство между фильтром и стенкой.

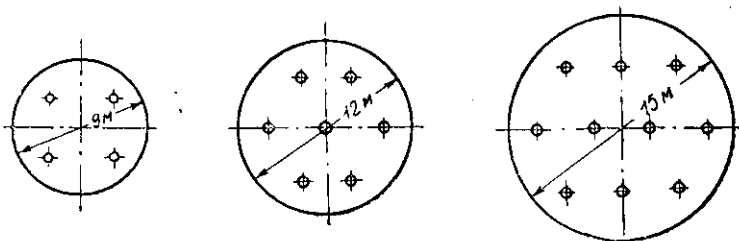


Рис. 68. Расположение отверстий в днище чанов различного размера

Для выпуска раствора из чана через днище проходит одна или несколько заделанных изнутри чана труб диаметром 40—75 мм.

Песок по окончании обработки выгружают через люки — круглые отверстия в днище чана, закрываемые снизу чугунными крышками. Число люков и их расположение в днище определяются условиями выгрузки и размерами чана. Уплотнение фильтра вокруг выгрузных отверстий производится так же, как и по краям фильтра у стенок чана.

При механических методах выгрузки требуется одно выгрузное отверстие в центре чана. При ручной выгрузке на один или несколько транспортеров или в вагонетки для удобства обслуживания устраивают (из расчета 20 м^2 днища на одно отверстие) от 2 до 10 люков. Расположение отверстий в чанах различных диаметров показано на рис. 68, на котором можно также видеть зависимость числа отверстий от размера чана. Расположение отверстий должно соответствовать направлению движения транспортеров. Обычный диаметр выгрузных отверстий 400 мм. Конструкция люка показана на рис. 69.

Для большей водонепроницаемости перед загрузкой чана песками люк изнутри обмазывают глиной и забивают смесью песка с глиной или одним песком.

Загрузка песка в чаны. Гидравлическая загрузка чанов песком заключается в смывании его по желобам или трубам в чаны, в которых он распределяется специальным устройством. Наиболее распространенным типом распределителя песков при загрузке в круглые чаны является вращающийся распределитель.

При помощи этого распределителя в чан загружаются классифицированный песок или неклассифицированная пульпа, разделение которой на песок и ил иногда может производиться в самом перколяционном чане. В последнем случае песок оседает в чане, а ил сливается через борт в периферический желоб.

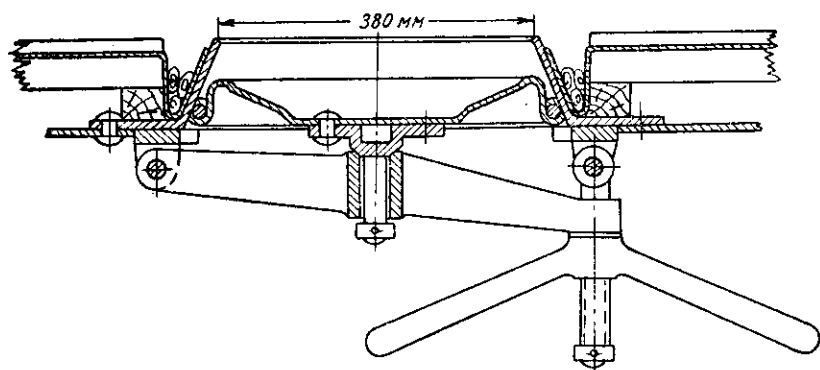


Рис. 69. Устройство люка для выгрузки песка из чана

Распределитель представляет собой круглую воронку, вращающуюся в центре чана. От нее в радиальных направлениях расходятся трубы, загнутые на концах так, что направление струи, вытекающей из насадки, образует прямой угол с осью трубы. Насадки делают сплюснутыми, чтобы придать струе веерообразное очертание. Длина труб различная и рассчитана так, чтобы каждая труба выгружала пульпу при вращении распределителя на кольцеобразную площадь, равную по величине площадям, обслуживаемым другими трубами. Распределитель вращается под давлением вытекающей струи по принципу сегнерова колеса. Расположение труб и число их зависят от размера чана (рис. 70).

В настоящее время распределители делают передвижными на производительность 75—400 т песка в сутки; они обслуживают ряд чанов диаметром 6—12 м.

В малые чаны руду загружают непосредственно в центр. Такой способ загрузки дает неравномерное распределение песка в

чане по крупности: более тяжелые частицы оседают скорее и ближе к центру чана. Поэтому нагрузка малых чанов состоит как бы из отдельных конусов, налегающих один на другой.

Загрузка сухого или влажного песка, называемая сухой загрузкой, обычно производится транспортерами и специальной передвижной кареткой, которая сбрасывает песок в чан (рис. 71).

Распределение песка в чане может быть значительно улучшено, если загружаемый материал разбрасывать распределителем (рис. 72). Рабочая поверхность этого аппарата представляет собой горизонтальный диск, с которого песок сбрасывается центробежной силой, развиваемой при быстром вращении диска. Песок подается к центру диска и сбрасывается с его поверхности с различной скоростью в различные участки загружаемого чана. Вследствие большой пористости весьма рыхлой нагрузки песок занимает в чане объем 1 т/м^3 против $1,4 \text{ т/м}^3$ при обычных методах загрузки чанов. Недостатком в работе этого распределителя является то, что он требует к себе большого внимания. Во избежание однобокового действия надо следить за распределением песка на поверхности диска. Кроме того, поверхность песка в чане после загрузки обязательно приподнята к краям чана, что не дает возможности правильно довести загрузку до конца.

Сухую загрузку на небольших заводах ведут из вагонеток или таратаек с помоста над чанами.

Обработка растворами. Перед заливкой цианистых растворов иногда производят подготовку песка для снижения расхода цианида. Через песок продувают воздух с целью окисления закисного железа до окисного. Воздух под давлением, немного большим сопротивления столба песка, вводят под фильтр чана. Дренажное или промывка песка после аэрации дает возможность удалить с водой кислоту и сернистые и сернистоокислые соли.

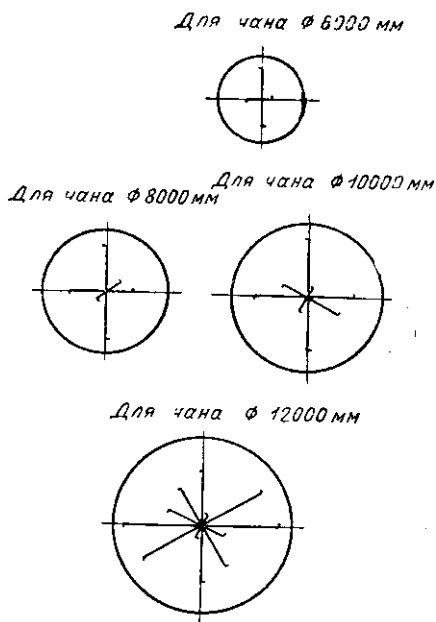


Рис. 70. Число и расположение труб вращающегося гидравлического распределителя в зависимости от размера чана

Заливку цианистых растворов в чан производят периодически или непрерывно. Периодическая заливка растворов почти всегда дает лучшие результаты, чем непрерывная, вследствие дополнительного засасывания воздуха во время стекания раствора через каналы между частицами песка. Растворы, проходящие первыми через песок, при выходе из чана иногда почти не содержат

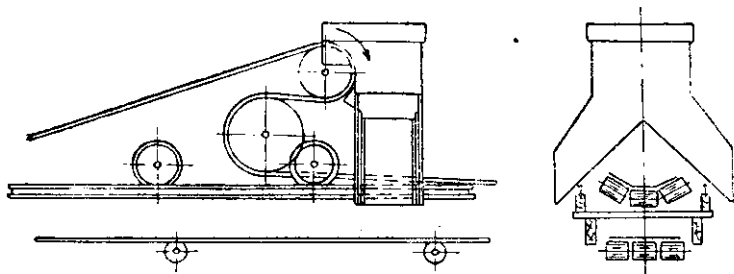


Рис. 71. Каретка для сбрасывания песка с ленты в чан

растворенного кислорода. Это указывает на недостаточную аэрацию песка и раствора и объясняет причину растворения золота только в конце процесса просачивания растворов.

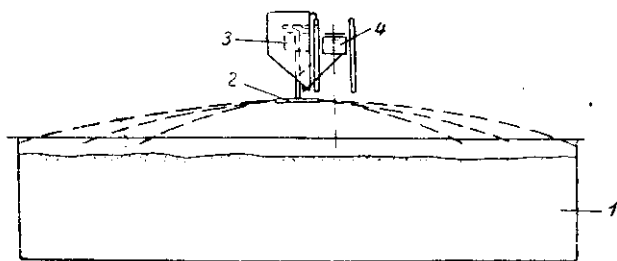


Рис. 72. Центробежный распределитель сухого песка:

1 — чан; 2 — вращающийся диск; 3 — мотор;
4 — ленточный конвейер

Максимально возможное дренирование между отдельными промывками дает обычно значительное повышение извлечения по сравнению с непрерывным выщелачиванием.

Обычно применяют последовательную заливку крепких, средних и слабых растворов, после этого — промывку водой. Иногда из этой последовательности исключают заливку средних или слабых растворов.

При наличии в руде некоторых примесей, например меди и

сурьмы, золото извлекают растворами пониженной концентрации. В других случаях заливку крепких растворов производят в два приема, увеличивая этим аэрацию в период дренирования и общую продолжительность обработки крепким раствором, но снижая продолжительность отдельных контактов.

Необходимая концентрация растворов зависит от расхода цианида и от особенностей золота и его распределения в руде. Для кварцевой руды, требующей небольшого расхода цианида (0,2—0,3 кг/т), концентрацию растворов принимают: первого — 0,12%; второго — 0,06% и третьего — 0,03% NaCN.

При большом расходе цианида соответственно повышают концентрацию растворов, чтобы к концу периода обработки она была не ниже предела допустимой.

Во избежание высокого расхода цианида концентрацию растворов иногда снижают по сравнению с обычно принятой, что, конечно, допустимо только для руды, из которой извлечение золота возможно растворами пониженной концентрации. Снижение концентрации растворов возможно при мелком золоте и значительной пористости руды.

При обработке руд с сульфидным оруденением первые порции дренирующей воды содержат сернокислые и серноватистокислые соли. После аэрации и заливки сверху цианистого раствора вытесняемая вода содержит те же соединения, но в большем количестве. Через некоторое время в растворе появляются роданистые соединения, за которыми следуют цианистые, определяемые вначале в виде следов. Золото обнаруживается в вытекающем растворе вскоре после того, как появляются первые следы свободного цианида.

Иногда этот промежуток времени бывает настолько коротким, что применяют реакцию с хлорным железом для установления в растворе роданистых солей, так как наличие их указывает на возможность одновременного присутствия в растворе цианида.

Заливку следующей порции растворов с выпуском предшествующей обычно производят до момента, когда разность концентраций входящего и выходящего растворов не превысит 0,02—0,03% NaCN. Концентрация первых растворов обычно находится в пределах 0,1—0,2% NaCN. Она принимается более высокой, если пески содержат вещества, требующие высокого расхода цианида, или крупное золото, или значительное количество серебра.

Раньше при ведении цианистого процесса стремились удлинять контакт раствора с песком, чтобы по возможности уменьшить расход цианида за счет уменьшения общего количества раствора, применяемого при выщелачивании просачиванием, и получить более высокое содержание извлекаемого металла в растворе. В настоящее время от этого отказываются, так как пере-

мешивание раствора в условиях его просачивания через слой руды практически невозможно, а диффузия цианида и кислорода весьма затруднительна. Вследствие этого пленка раствора, прилегающего к растворяющимся частицам металла, содержит кислород и цианид в довольно пониженной концентрации, из-за чего в последние часы длительного контакта растворение золота должно значительно замедляться.

В настоящее время те цели, которые раньше преследовали, удлиняя контакт, достигают, применяя циркуляцию раствора, перекачиваемого обратно в чан в течение контакта, и последовательно употребляя в ряде чанов одну и ту же порцию раствора. На некоторых цианистых заводах применяют непрерывную циркуляцию раствора, залитого в чан, посредством аэролифта, установленного с внешней стороны чана. Этим достигается многократное просачивание раствора через песок и насыщение его кислородом во время прохождения через аэролифт. Аэрация в течение дренирования раствора достигается открыванием крана выпускной трубы для стекания растворов за 6—12 час. до заливки следующих растворов. В выходящих растворах определяют защитную щелочь и цианид.

Общее количество цианистых растворов, употребляемых при выщелачивании, составляет 80—200% по отношению к весу нагрузки чанов и обычно находится в пределах 80—120%. При этом употребляются следующие соотношения растворов различных концентраций: крепких 25—50%, средних 25—40% и слабых 25—150% от веса выщелачиваемого песка. Слабыми растворами обычно служат отработанные обеззолоченные растворы; их заливают отдельными порциями так: каждую следующую порцию заливают после опускания уровня растворов ниже поверхности песка в чане. При разделении промывного раствора на небольшие порции значительно увеличивается эффективность отмывки. Иногда после заливки слабых растворов песок не промывают. Обычно окончательную промывку производят водой, которую во избежание увеличения общего объема растворов вводят в количестве, достаточном лишь для вытеснения объема слабых растворов, оставшихся в песках. Количество промывной воды ограничивается процентом влаги, теряемой с хвостами при выгрузке в отвал, и составляет 10—40% от веса песков. Общий объем растворов становится значительно меньше при измельчении руды в цианистом растворе и цианировании сухого песка, так как это уменьшает степень разбавления растворов.

Даже при выщелачивании довольно крупного песка значительное количество влаги неизбежно удерживается в нижних слоях, заполняя поры песка. Обычно эти слои мокрого песка имеют высоту 15 см над уровнем дна чана и не зависят от глубины чана. В более высоких слоях влага удерживается в виде

пленки на поверхности частиц. Это указывает на сравнительное преимущество глубоких чанов в отношении экономного расхода воды, но оно не может быть в достаточной мере использовано, так как в глубоких чанах понижается скорость просачивания и ухудшаются условия аэрации.

Нижний, влажный слой может быть осушен и аэрирован вакуумом, что особенно выгодно при выщелачивании мелкого песка, который, несмотря на довольно высокую скорость просачивания через него раствора, удерживает непропорционально большое количество влаги.

Иногда подведение вакуума может вызывать образование трещин, по которым затем устремляется раствор. В таких случаях вакуумом ограничиваются для отсасывания последних порций промывной жидкости.

Весьма важным условием для просачивания раствора является чистота фильтра. Последний засоряется глинистыми частицами, забивающими маты и пространство под ними. Этот тонкий илистый материал может быть удален периодической очисткой фильтра, который забивается еще и осадком углекислого кальция, образующимся главным образом при аэрации песка сжатым воздухом. Для удаления этого осадка фильтровальную ткань промывают в слабом растворе соляной кислоты.

Пример определения продолжительности просачивания растворов через песок.

Глубина загрузки 3 м; скорость просачивания растворов 6 см/час; объемный вес песка 1,3 т/м³. Количество растворов составляет 150% к весу песка.

Высота слоя песка 3 м. Следовательно, на 1 м² площади чана приходится 3 м³ песка, которые весят 3,9 т. По отношению к этому количеству песка 150% растворов составят: $3,9 \times 1,5 = 5,85$ т, которые будут занимать объем 5,85 м³. Через 1 м² поверхности песка должен пройти столб растворов высотой 5,85 м. Принимая во внимание, что скорость опускания растворов над поверхностью песка составляет 6 см/час, находим общую длительность просачивания растворов через песок $\frac{585}{6} = 97,5$ часа, т. е. 4 суток.

К этому следует добавить время, необходимое для: аэрации, загрузки и выгрузки песка.

Типичный цикл выщелачивания просачиванием для чана вместимостью 630 т при глубине песковой загрузки 2,85 м приведен ниже (стр. 204). Обработке подвергался песок, не содержащий коллоидного материала. Ситовый анализ песка: +0,29 мм — 4%; +0,17 мм — 15%; +0,15 мм — 11%; +0,1 мм — 17%; +0,074 мм — 19%; —0,074 мм — 34%. Извлечение золота из этого песка составляло 82,1%.

Можно значительно ускорить (на 2,5 суток) выщелачивание песка, если заливать растворы одновременно с загрузкой чана и повышать концентрацию цианида в растворах.

Извлечение золота при цианировании просачиванием составляет около 85% и достигает 90%, но при неблагоприятных условиях опускается до 70% и даже ниже. Оно зависит от ряда факторов, из числа которых основными являются: 1) ситовой анализ обрабатываемого материала и качество предварительной классификации; 2) скорость просачивания; 3) количество сульфидов; 4) размеры частиц золота и распределение их между рудными компонентами; 5) состояние поверхности золотых частиц; 6) степень аэрации цианистых растворов и песковой нагрузки; 7) способ ведения выщелачивания.

Расход реагентов при выщелачивании просачиванием обычно находится в следующих пределах: по цианиду 0,1—0,6 кг/т (в расчете на NaCN); по щелочи 1,5—2,0 кг/т извести (или в пересчете на NaOH 1,0—1,5 кг/т).

Типичный цикл выщелачивания просачиванием растворов (по данным Кочкарского завода, для чана вместимостью 150 т):

Название операции	Продолжительность операции часы
Загрузка (гидравлическая)	12
Стекание раствора	8—10
Заливка крепкого раствора	1—1,5
Контакт с крепким раствором	8
Спуск первого раствора и аэрация	18—20
Заливка второго раствора	1,5—2
Контакт со вторым раствором	8
Спуск второго раствора и аэрация	18—20
Промывка третьим раствором (обеззо- лоченным, 100% от веса руды)	55
Разгрузка чана	8
Итого	138—144

Повышение содержания кислорода в растворах с целью интенсификации извлечения золота и серебра при обработке песка может быть достигнуто рядом мероприятий. Простейшими являются: продувка воздуха через влажный песок в конце периода дренирования перед следующей заливкой раствора и пропускание цианистых растворов через аппарат, который доводит содержание кислорода до растворимости, соответствующей парциальному давлению кислорода в окружающей атмосфере. Последнее достигается посредством простой продувки воздуха аэролифтом. Устройство для продувки воздуха показано на рис. 73. Указанные мероприятия увеличили извлечение золота на одном заводе на 7%.

На рис. 74 показана типичная установка, применяемая для пропускания цианистых растворов (до поступления в перколяционные чаны) через котлы, внутри которых поддерживается давление воздуха около 6 ат. На этой же схеме показано

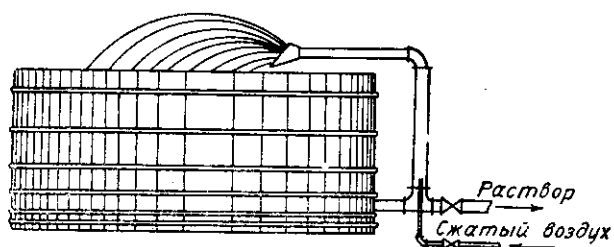


Рис. 73. Аэролифт для перекачивания растворов с одновременным накислороживанием

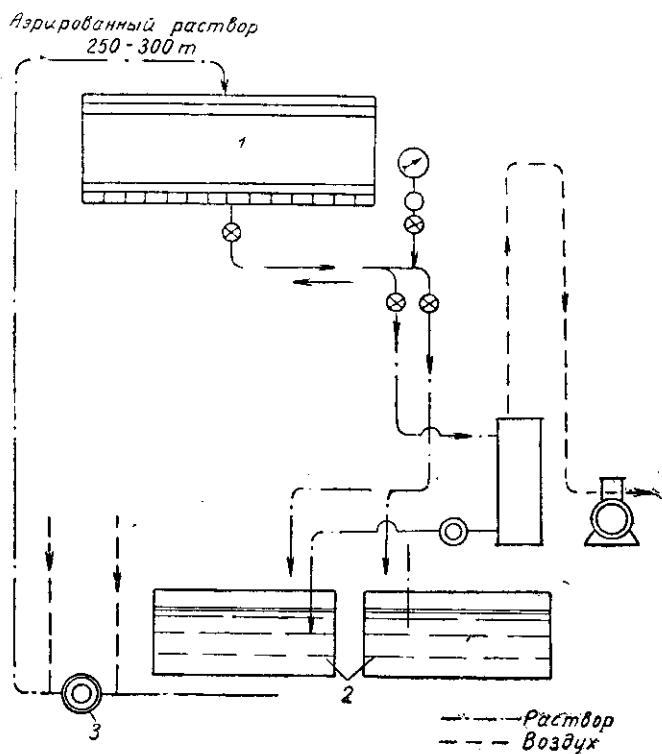


Рис. 74. Схема применения вакуума и продувки воздуха при выщелачивании просачиванием:
1 — чан для обработки песка; 2 — чаны для растворов;
3 — котел для накислороживания

присоединение к чанам вакуума. Воздух продувается через фильтрующее днище в течение первой и второй заливок раствора (5 час.), вакуум создается насосами сухого действия на фабрике в Учале применение вакуума сократило цикл обработки на 20—25%.

Применение растворов, предварительно пропускаемых через котлы, повысило извлечение золота с 87,6 до 88,7%. В результате ускорения выщелачивания снижение расхода цианида составляет в среднем 6,1%, а иногда достигает 10,5%. Лабораторные исследования выщелачивания наислороженными растворами показали для ряда руд благоприятные результаты; это выщелачивание заканчивается в течение двух суток вместо шести, а извлечение золота повышается в отдельных случаях даже на 15%. Процесс выщелачивания наислороженными растворами может быть применен на предприятиях золотой промышленности при условии распространения новых компактных установок для получения кислорода.

Выщелачивание просачиванием в применении к относительно крупному материалу (дробленной руде) несколько отличается от гидрометаллургической обработки песка, техника осуществления его проще. Прежде всего следует отметить, что скорость просачивания растворов через крупный материал значительно выше, чем через песок, вследствие наличия каналов, образованных большими кусками. Возможен ряд упрощений в устройстве ложных днищ фильтров, в способах загрузки и выгрузки руды.

Выщелачивание просачиванием применяется иногда при цианировании золотых руд из месторождений типа железных шляп.

Дробление обычно производится по двух- или трехстадийной схеме. Трехстадийную схему применяют на крупных предприятиях. На первой стадии дробления применяют как гирационные, так и щековые дробилки. На второй и третьей стадиях дробления применяют конусные нормальные и короткоконусные дробилки. Иногда для второй и особенно для третьей стадий применяют валки. Третью стадию дробления производят в замкнутом цикле с грохотом.

На крупных предприятиях мелкую руду отделяют классификацией и выщелачивают в чанах с мешалками. Если ила в дробленной руде немного или масштаб производства невелик, выщелачивают неклассифицированную руду.

Во избежание сегрегации руды вследствие вымывания мелких руду предварительно смачивают, чтобы мелкие частицы слиплись с более крупными. Перед загрузкой необходимо добавлять около 6% влаги (для смачивания), при этом целесообразно руду помещивать; часто ее увлажняют раствором, употребляемым для выщелачивания, — этим устраняется разбавление рабочих растворов. Обычно руду обрызгивают на транспортере.

Выгрузку песка из чана можно вести как гидравлическим, так и сухим способом. Сухой способ — это выгрузка транспортерами и в вагонетках; откатка вагонеток может быть механическая, конная или ручная.

Гидравлическая выгрузка более дешевая и удобная, чем сухая. Необходимые условия для нее — достаточное количество воды и удобный рельеф местности. Для перекачивания смываемого из чанов песка при неблагоприятном (равнинном) рельефе местности можно применять насосы. При выгрузке песка через классификатор (для обезвоживания) можно применять удобный способ постройки барьеров иловых прудков. Такой барьер можно построить и при сухой выгрузке песка.

Иногда применяют следующий порядок постройки барьеров: из песковой части хвостов наращивают барьер пруда — длинную узкую плотину длиной 60 м, высотой 3,6 м и шириной 3,6 м с откосами в 45°, после этого поверх плотины располагают следующий слой песка. Когда плотина достигнет высоты 9 м, переходят к устройству пруда в другом месте.

Для уменьшения пылеобразования на поверхности вала плотины последний иногда посыпают щепой.

§ 30. Выщелачивание пульп перемешиванием

Выщелачивание пульп перемешиванием по сравнению с просачиванием растворов протекает скорее и дает большее извлечение металла. Эффективность процесса повышается при интенсивном и непрерывном перемешивании (по законам кинетики растворения увеличивается скорость процесса).

Длительность цианирования пульп варьирует в относительно большом интервале, чем длительность выщелачивания просачиванием. Так, низший предел составляет обычно 6 час.; верхний для золотых руд — 30—40 час., а для серебряных — даже 70 час. Значительному сокращению длительности выщелачивания пульпы способствует выделение крупной фракции золота гравитационными методами и измельчение руды в цианистом растворе.

Другой путь сокращения продолжительности выщелачивания пульпы — фильтрация между предпоследним и последним аппаратами. Эта система выщелачивания дает эффективные результаты, когда требуется обновить растворы или ввести с новым раствором дополнительное количество кислорода. Для этого необходимо вести цианирование при ограниченном разжижении пульпы, чтобы можно было фильтровать пульпу, выходящую из чана.

Максимальное извлечение при цианировании кварцевых руд достигается при $j:t = 1,5:1$ (иногда $2:1$). Заводская практи-

ка указывает, что при более грубом помоле или при отсутствии коллоидных шламов хорошие результаты получаются при $ж : т = 1 : 1$ (иногда даже при $0,67 : 1$ для кварцевой руды, измельченной до $-0,36$ мм). При обработке пульпы, содержащей кристаллический материал, и при отсутствии загрязнений в растворе последний даже при высоких плотностях пульп не утрачивает способности сохранять необходимую концентрацию кислорода.

Для обеспечения наилучших условий извлечения для сульфидных руд и руд с высоким содержанием окислов железа или глины требуется более высокое разбавление¹.

При цианировании руд с высоким содержанием окислов железа наилучшие условия для извлечения цианированием при $ж : т = 2 : 1$ или $2,5 : 1$; некоторые сульфиды требуют еще более высокого разжижения пульпы.

Наряду с изменением свойств самой пульпы разжижение ее прежде всего влияет на количество кислорода и цианида в растворе, приходящееся на одну весовую часть твердого. Вследствие этого при цианировании без подкрепления раствора цианидом падение концентрации последнего происходит значительно медленнее при высоком $ж : т$, чем при низком. В соответствии с этим для некоторых руд, особенно для требующих высокого расхода реагентов, кривые извлечения, построенные в зависимости от густоты пульпы для цианирования без поддержания и с поддержанием постоянной концентрации цианида, значительно отличаются друг от друга. На результаты извлечения при различной густоте пульпы также могут влиять примеси, накапливающиеся в результате взаимодействия минералов и продуктов их разложения с цианистым раствором².

Золото при цианировании растворяется в контакте с рудообразующими минералами; скорость растворения значительно увеличивается в результате контакта с пиритом, лимонитом и кварцем. Влияние контактов отчасти объясняет причину замедления растворения при цианировании весьма разжиженной пульпы.

Влияние вязкости пульп на скорость растворения золота определяется понижением растворимости и скорости растворения кислорода в жидкой части пульпы при наличии взвешенных в ней частиц коллоидной или вообще тонкодисперсной фракции измельченной руды. С увеличением вязкости понижается скорость диффузии ионов и молекул. Крупные частицы, взвешенные

¹ И. Н. Плаксин и Ц. Э. Фишкова. Сборник научно-исслед. работ по металлургии золота, Нисзолото, 1936, вып. I, стр. 63.

² И. Н. Плаксин, А. И. Синельникова, А. С. Елисеева, Сборник научных трудов Минцветметзолото, Металлургиздат, 1946, № 14.

в пульпе, не создают заметного понижения скорости растворения, так как не влияют на ее вязкость.

Результаты определения вязкости для пульп различных руд при изменении ж : т показаны на рис. 75. Как можно видеть на приведенной диаграмме, с увеличением количества дисперсной фазы в пульпе значительно повышается вязкость (до 3,02 для фабрики Лениногорского комбината и до 2,98 для руды Май-Каина, измельченной до -74μ). Некоторые руды при выщелачивании способны набухать и гидратироваться, поэтому за время их обработки вязкость пульпы увеличивается. Набухание

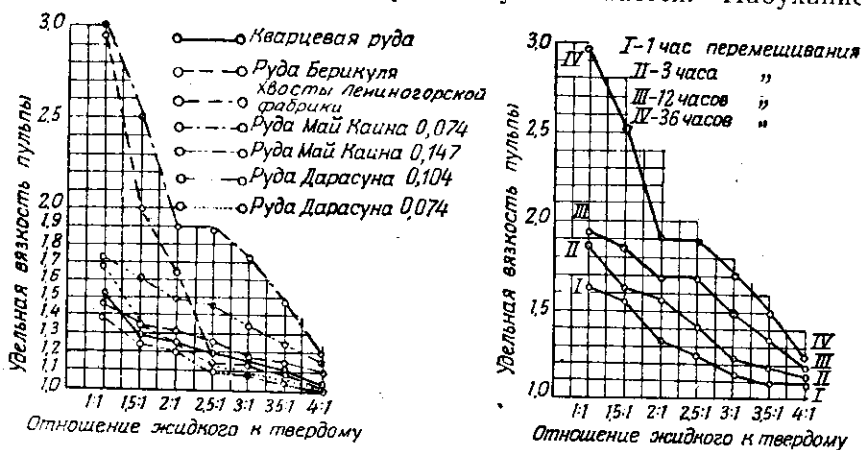


Рис. 75. Удельная вязкость пульпы при различных отношениях ж : т

глины и охристого ила значительно усиливается с увеличением степени измельчения руды. В этих случаях механическая подготовка пульпы к цианированию имеет большое влияние на результаты извлечения.

Чаны для выщелачивания пульпы. Эти чаны имеют устройство для перемешивания.

Выщелачивание взмученной руды при одинаковом измельчении дает более высокое извлечение, но стоит дороже, чем выщелачивание неподвижной руды просачиванием растворов. Более высокая стоимость выщелачивания пульпы обуславливается дополнительной стоимостью более тонкого измельчения, перемешивания пульпы и последующих операций обезвоживания (главным образом фильтрации).

Расход энергии является основной статьей, определяющей стоимость выщелачивания пульпы, поэтому применению выщелачивания пульпы способствует низкая стоимость энергии. Более высокое извлечение дает основание применять выщелачива-

ние пульпы для обработки руд и других материалов с высоким содержанием извлекаемого металла.

При извлечении металла из руд, трудно поддающихся обработке, выщелачивание пульпы перемешиванием оказывается применимым в значительно большей степени, чем выщелачивание просачиванием.

Имеются две системы выщелачивания перемешиванием: непрерывная и периодическая.

При непрерывной системе пульпа поступает в ряд последовательно соединенных чанов, в которых интенсивно перемешивается, перетекая из первого во второй и т. д. Если самотек пульпы трудно обеспечить, ее перекачивают насосами. Непрерывно действующая система выщелачивания пульпы обычно применяется совместно с непрерывно действующей системой обезвоживания.

Для периодического выщелачивания в параллельно работающие чаны периодически закачивают пульпу. После обработки в них ее перекачивают в чаны-сборники, а чаны для перемешивания наполняют новой порцией пульпы. В чанах-сборниках пульпа поддерживается во взмученном состоянии до поступления в чан для выщелачивания или на фильтрацию. К преимуществам непрерывной системы следует отнести: 1) автоматизм в работе; 2) меньшее число занятых рабочих; 3) меньшее сечение труб и меньшую мощность насосов и моторов для перекачивания пульпы; 4) более эффективное использование чанов, так как в процессе отсутствуют периоды закачивания и опорожнения; 5) отсутствует необходимость в установке чанов-сборников, для которых требуется дополнительная площадь и дополнительная энергия для поддержания пульпы во взмученном состоянии.

Для перемешивания пульпы при выщелачивании и пополнения растворенного кислорода применяются механические или пневматические (продувка пульпы воздухом) способы. В соответствии с этим чаны с мешалками по принципу действия могут подразделяться на механические, пневматические и пневмо-механические (комбинированного действия).

К чанам с механическим перемешиванием следует отнести следующие: 1) сборник-мутилку; 2) с пропеллерной мешалкой; 3) с импеллерной мешалкой; 4) с двумя турбинными мешалками.

Чан сборник-мутилка (рис. 76) — это простейший тип чана с мешалкой, который в настоящее время уже почти не применяется для выщелачивания; он употребляется лишь в качестве промежуточного резервуара для поддержания пульпы во взмученном состоянии. Перемешивание в нем производится крестовиной на вертикальном валу. По сравнению с другими чанами он

чрезвычайно прост по своей конструкции и в работе почти не требует ремонта даже при обработке пульпы, содержащей крупный материал. Мощность мотора для этого аппарата 4—5,3 квт при нагрузке в 100 т, причем в первое время после пуска требуется 7,5—9 квт.

Основные требования к конструкции этого аппарата следующие: 1) скорость движения мешалок должна быть достаточной для поддержания пульпы во взмученном состоянии (не менее 200 м/мин на концах лопастей); 2) концы лопастей должны насколько возможно приближаться к стенке чана; 3) мешалки должны быть достаточно высоко расположены, чтобы не задевать за слой более крупного материала, осаждающегося на дно в период остановки; 4) зубчатая передача должна быть достаточно прочна для того, чтобы выдерживать перегрузку в моменты пуска.

Конструкция чана с импеллерной мешалкой, засасывающей пульпу через трубу, возникла в результате применения к выщелачиванию принципа контактного чана для перемешивания пульпы с

флотационными реагентами. Устройство и схема периодического действия этого аппарата на небольших установках для обработки пульпы декантационным методом показаны на рис. 77.

В деревянном или железном чане установлены широкая труба с наклонными патрубками и фермы с приводным механизмом. Центральная труба не доходит до дна чана и на нижнем конце имеет кольцевой щиток (в виде фланца), который защищает вращающийся под ним импеллер от оседающей пульпы. Отверстия с патрубками расположены в стенке центральной трубы по винтовой линии. Открывая и закрывая отверстия, можно создать внутри чана ту или иную циркуляцию оборотных струй.

Щиток над импеллером не только защищает последний от

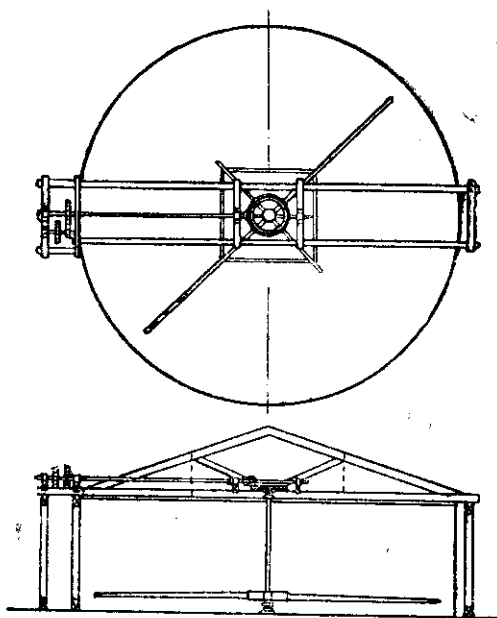


Рис. 76. Чан сборник-мутилка

осаждения на него материала во время остановки мешалки, но также уменьшает трение и дает возможность избежать излишних водоворотов, что снижает расход энергии.

Подача пульпы в чан может производиться как сверху, так и снизу в центральную вертикальную трубу. Пульпу снизу подают в тех случаях, когда необходимо исключить или облегчить работу насоса или элеватора, например, при включении чана в цикл измельчения для интенсивного цианирования богатой по содержанию золота циркуляционной нагрузки.

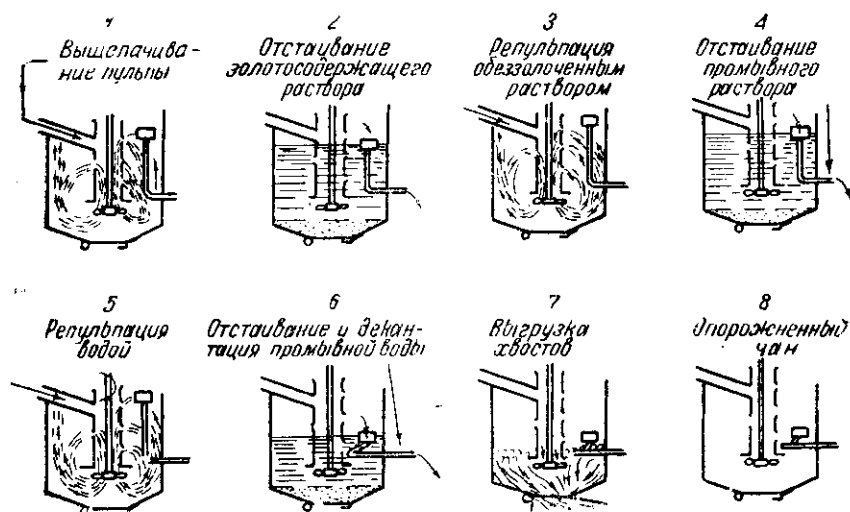


Рис. 77. Декантационная обработка пульпы в чане с механической (импеллерной) мешалкой

Пульпа затягивается вращающейся мешалкой через воронку засасывания и боковые патрубки в центральную трубу, при этом создается вихревое движение. Одновременно через воронку засасывания поступает воздух, который разбивается лопастями мешалки на большое число пузырьков и распыляется в пульпе, наполняющей чан. Мешалка не только разбивает поступающий воздух, но и разбрасывает пульпу по всему сечению чана, поддерживая ее при этом во взмученном состоянии. Чем мельче пузырьки воздуха, тем большая поверхность жидкой фазы подвергается аэрации.

Расход энергии почти прямо пропорционален вязкости и плотности пульпы. Для водно-кварцевой пульпы в отношении расхода энергии наиболее выгодной плотностью является $\rho : \tau = \approx 2 : 1$ (33% твердого).

Пульпа, втянутая в центральную трубу, движется по наклонным траекториям к стенке чана и ударяется об его дно. Когда дно плоское, на него для защиты от износа, происходящего в результате ударов струи пульпы, помещают футеровочную плиту. Выщелачивание пульпы в данном чане производится как по периодической, так и по непрерывной системе.

Периодическая обработка производится тогда, когда в том же чане осуществляется декантационная промывка. При двукратной декантационной промывке удастся отмыть 94—98% растворенного металла. Если необходимо получить лучшую отмывку, число промывок увеличивают. Периодическое перемешивание с декантацией на небольших установках позволяет обойтись без специальной аппаратуры для обезвоживания и промывки.

В чане имеется поплавок, подвешенный на гибком шланге. Этот поплавок регулирует истечение через выпускное отверстие, находящееся на $\frac{1}{3}$ высоты чана. При декантации поплавок опускается до уровня сгущенной пульпы в чане.

При выщелачивании и других процессах, требующих перемешивания, употребляется перемешивание турбинными мешалками. В центре цилиндрического чана с плоским дном вращается вал с двумя многолопастными роторами (рис. 78), установленными внизу и на расстоянии $\frac{1}{3}$ от верха чана.

На уровне каждого ротора установлено по одному статору, представляющему собой набор расположенных по кольцу неподвижных изогнутых дефлекторных пластин. Пульпа поступает к центру мешалки, отбрасывается ею в виде криволинейных струй между дефлекторными пластинами и интенсивно перемешивается. В центре нижнего ротора пульпа всасывается из третьей части чана, находящейся выше уровня лопастей импеллера. Верхний ротор с двойным колесом захватывает пульпу из остальных двух третей объема чана, одна из которых находится над импеллером, а другая — под ним.

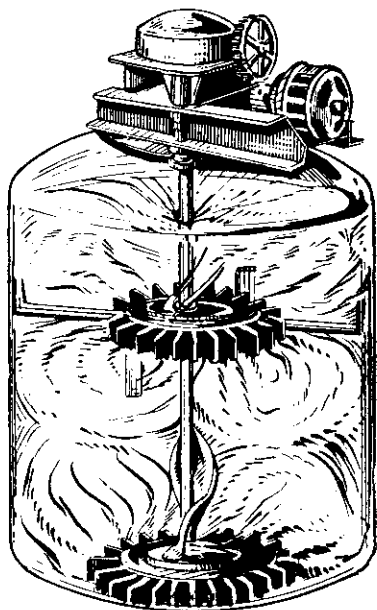


Рис. 78. Чан с турбинными мешалками

Приводной механизм мешалки укреплен на ферме или на двух швеллерах, перекрывающих чан. Движение передается от вертикального электродвигателя через тексропную передачу, а в чанах большого размера — через червячную передачу.

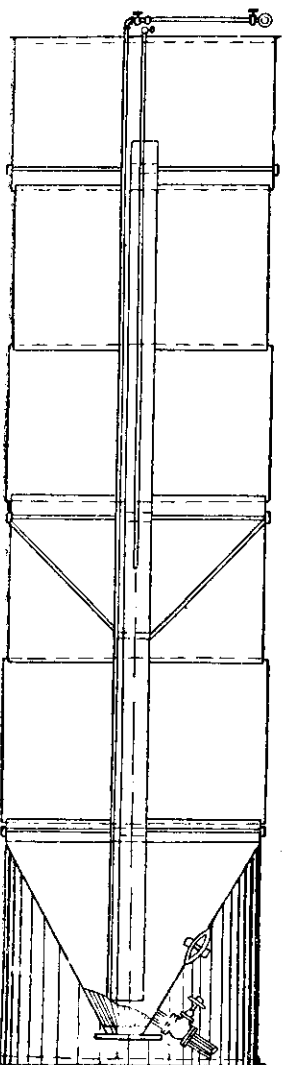


Рис. 79. Чан с воздушным перемешиванием пульпы аэролифтом

Чаны с пневматическим перемешиванием. Основной тип аппарата для пневматического перемешивания — чан с центральным аэролифтом. Это — высокий железный или деревянный чан с коническим дном¹ (рис. 79). Высота чана почти в 3—5 раз превышает его диаметр. Образующая конической поверхности дна чана составляет с горизонтальной плоскостью угол 60°. Над центром чана на радиальных тягах расположены горизонтально, установлена труба, открытые концы которой отстоят от дна и вершины чана на 460 мм, верхний конец немного возвышается над уровнем пульпы. Диаметр трубы составляет десятую часть диаметра чана.

В трубу через патрубок, проходящий через дно чана, или через трубку, опущенную сверху в широкую трубу, вдувается воздух. В последнем случае эта труба может не доходить до дна чана на $\frac{2}{3}$ — $\frac{1}{2}$ его высоты. Последняя конструкция трубы обеспечивает достаточное перемешивание при меньшем давлении, чем первая. Кроме того, предотвращается забивание трубки².

Столб пульпы внутри трубы, со держащий значительное количество

¹ Первоначально данная конструкция чана была введена в 1902 г. в Новой Зеландии, после чего она стала применяться в районе Пачука в Мексике, по названию которого и получила свое наименование (Чаны Пачука), иногда применяемое в заводской практике.

² Во избежание забивания трубки в первых конструкциях чанов применялся автоматически закрывающийся шариковый или резиновый клапан (в частности, системы Челябинского электролитного завода).

воздушных пузырьков, имеет вследствие этого меньший удельный вес, чем пульпа в окружающем пространстве чана. Поэтому на уровне нижнего обреза аэролифтной трубы давление столба водовоздушной смеси меньше, чем давление пульпы, следовательно, пульпа непрерывно засасывается в трубу и переливается через ее верх.

Для поддержания пульпы во взмученном состоянии, особенно во время наполнения, между стенками чана и центральной трубой также вдувается воздух по одной или нескольким трубкам, которые, как и подводящая воздух в аэролифт, или опущены сверху, или введены через стенку конического днища («паук»).

Недостатками рассматриваемого аппарата являются: необходимость большой высоты помещения и полная остановка процесса при прекращении дутья.

Раньше эти чаны применялись для периодического выщелачивания, но теперь их объединяют последовательно по 4—6 чанов. Такие объединенные аппараты работают непрерывно.

Непрерывная обработка пульпы дает возможность использовать напор, создаваемый значительной высотой чана. Пульпа входит в первый чан на высоте, немного большей, чем выходит из последнего чана. Высота чана в пределах 9—15 м, диаметр 3—4,5 м. Сжатый воздух подается в аэролифт под давлением 1,5—2 ат; в момент пуска давление достигает 3 ат.

Пневматическое перемешивание аэролифтом дает возможность выщелачивать пульпу даже при столь низком ж:т, как 1,2:1 (при уд. весе пульпы 1,34). Аэролифты широко применялись для цианирования пульпы с высоким содержанием колчеданов. Расход воздуха для перемешивания составляет (по данным производственной практики) от 0,9 до 1,2 м³/мин на 100 м³ объема чана.

Чаны с пневмо-механическим перемешиванием наиболее распространены на современных предприятиях. К этой группе относятся чаны: 1) с центральным аэролифтом и гребками; 2) с периферическими аэролифтами и центральной трубой, снабженной импеллером.

Чан с центральным аэролифтом и гребковой мешалкой (рис. 80) до недавнего времени был наиболее распространен для одновременного пневматического и механического перемешивания. В железном или деревянном цилиндрическом чане с плоским днищем устанавливают устройство для перемешивания. Это устройство представляет собой трубу (диаметром 125—250 мм), внизу которой укреплены грабли, перемешивающие и сгребаящие сгущенную пульпу к центру, а наверху над уровнем пульпы укреплены два радиальных желоба с отверстиями, по которым пульпа поступает в чан. Желоба находятся в плоскости, пер-

пендикулярной граблям, и наклонены от центра к периферии чана. В дне желобов имеются отверстия, под которыми находятся наклонные пластины, создающие плоскую струю пульпы и направляющие ее к периферии чана. Пульпа поднимается по центральной трубе — аэролифту. Сжатый воздух вводится в аэролифт через воздушную трубку, в старых конструкциях опущенную в трубу сверху, а в новых — обычно не доходящую до конца центральной трубы на треть или половину ее высоты.

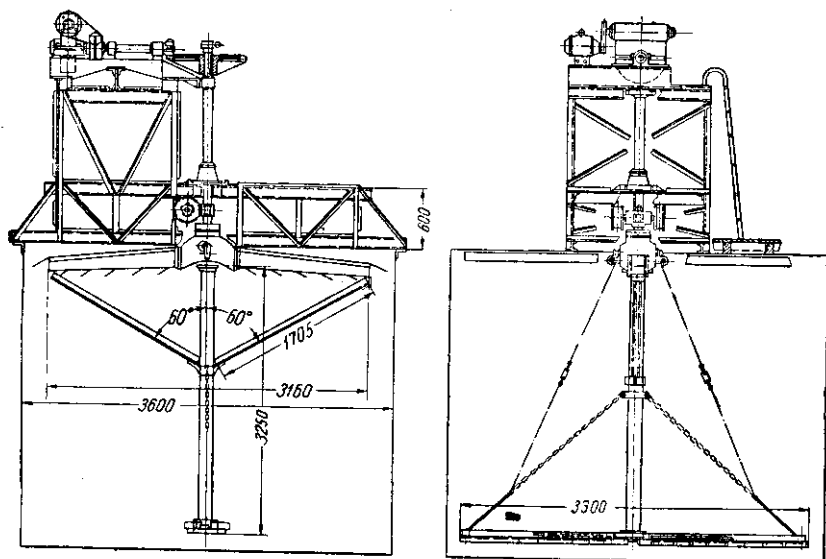


Рис. 80. Чан с центральным аэролифтом и ребровой мешалкой

Число оборотов перемешивающего устройства от 1 до 5 в минуту. При периодическом выщелачивании пульпа поступает через трубу в боковой стенке чана, заделанную в отверстие, находящееся немного ниже рабочего уровня пульпы в чане, и выходит через трубу, вмонтированную в противоположное отверстие и опущенную в пульпу значительно ниже впускного отверстия в стенке чана. Иногда во избежание быстрого прохождения пульпы через чан выпускное отверстие отделяется от внутренней части чана перегородкой, не доходящей до дна чана.

При выщелачивании пульпы, содержащей большое количество песка, конец выводной трубки следует опускать более низко во избежание значительного отстаивания песка.

Пульпа, поднимающаяся по аэролифтной трубе и растекающаяся по желобам, затем отстаивается, твердая часть опу-

скается на дно чана и подгребается гребками к центру. Вращение гребков не сообщает вращательного движения пульпе, достаточного для поддержания твердых частиц во взвешенном состоянии. Однако при несколько большем числе оборотов мешалки пульпа отбрасывается к периферии чана; это ухудшает механическую работу перемешивания, так как ослабляет основную функцию гребков.

Оседание частиц пульпы в относительно спокойном растворе ускоряет растворение; при энергичном перемешивании частицы руды увлекаются вместе с жидкостью в общей струе пульпы.

В чане с пневмо-механическим перемешиванием постоянно накапливаются крупные или имеющие большой удельный вес частицы. Это способствует более полному растворению металла из этих частиц, так как они обычно являются наиболее упорной частью руды.

Характеристика чанов и мешалок типизированных размеров приведена в табл. 18.

Таблица 18

Типовые размеры чанов с центральным аэролифтом и гребковой мешалкой

Размеры чана, м		Полезный объем м ³	Необходимая мощность мотора, кет	Число оборотов в минуту	Потребление воздуха		Вес механизма т	Габариты, мм		
диаметр	высота				объем м ³ /мин	давление кг см ²		ширина	лина	высота
1,8	3,0	12	0,38—0,53	3,7	0,2—0,4	0,6—0,8	0,8	1900	2100	4500
3,6	3,6	27	0,75—1,1	3,7	0,4—0,6	0,8—1,0	1,2	3700	4000	5400
4,5	4,5	55	1,5—2,3	3,6	0,6—0,8	1,0—1,4	3,0	4600	5400	6500
6,0	4,5	100	2,3—3,8	3,6	0,9—1,2	1,2—1,6	4,0	6100	7200	6500
7,5	5,0	175	3,0—4,6	2,6	1,4—1,8	1,4—1,8	4,5	7600	9000	7500
8,0	6,0	250	3,8—5,3	2,5	1,8—2,2	1,5—2,0	5,0	8100	9500	8600
9,0	7,0	350	5,3—7,5	2,5	2,5—3,5	1,6—2,2	6,0	9100	11000	9000

Грабли мешалки присоединены шарнирами к нижнему концу центральной трубы, концы их поднимаются специальным механизмом. К верхнему концу трубы присоединена коробка (рис. 81), соединяющая трубу с желобами и валом. Концы желобов при помощи тяг укреплены на кольце, которое охватывает центральную трубу. Верхний вертикальный вал приводится во вращение от мотора через коническую шестеренную передачу и трансмиссию или редуктор. Наверху чан перекрыт железной клепаной фермой, на которой установлены два вертикальных подшипника для вала. В последних конструкциях чанов иногда применяется довольно низкое верхнее перекрытие чана, даю-

щее возможность значительно уменьшить высоту чана. Оно состоит из двух швеллеров, положенных на верхний край чана и склепанных перекрестно и перпендикулярно при помощи углового железа.

При нормальной работе мешалки гребковый механизм должен полностью подгрести пульпу к центральной аэролифтной

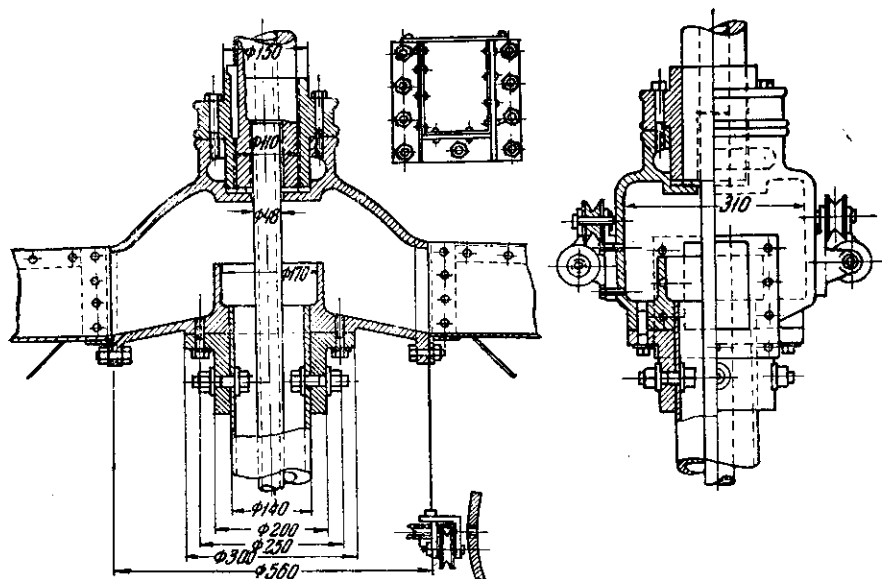


Рис. 81. Распределительная коробка для подвода воздуха к центральному аэролифту гребковой мешалки

трубе. Оптимальное число оборотов механизма приведено в табл. 19.

Таблица 19

Оптимальное число оборотов мешалки

Удельный вес руды	Характер пульпы	Скорость вращения мешалки (об/мин) при содержании в пульпе зерен + 75 м, %				
		5	5—10	10—20	20—29	30
2,6—2,8	Густая	2	2,5	3,0	3,5	4,0
	Жидкая	3	4,0	5,0	6,0	7,0
3,5—4,0	Густая	3	3,5	4,0	4,5	5,0
	Жидкая	4	5,0	6,0	7,0	8,0

В последнее время некоторые конструкции мешалок усовершенствованы настолько, что применение их стало более эффективным, чем рассмотренных. Следует отметить чаны с дополнительными и боковыми аэролифтами, установленными в количестве от 2 до 4, начиная с размера чана 8×6 м.

Чан с периферическими аэролифтами и центральной импеллерной мешалкой — дальнейшее усовершенствование аппарата с импеллерной мешалкой, ра-

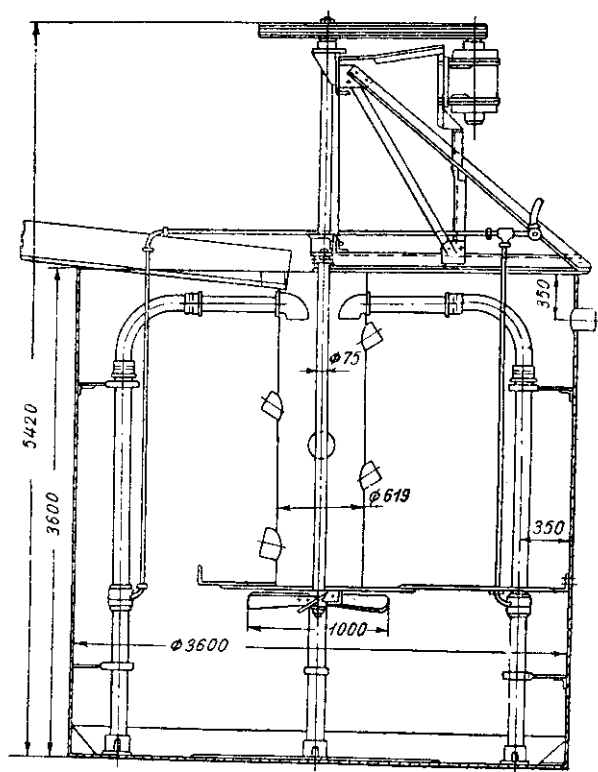


Рис. 82. Чан с импеллерной мешалкой под центральной трубой и с периферическими аэролифтами

ботающей под трубой. В отличие от этого аппарата в чане осуществляется как механическое, так и пневматическое перемешивание, чем достигается большая равномерность перемешивания и более полная аэрация; следовательно, повышается производительность чана.

На рис. 82 показано устройство аппарата с периферическими аэролифтами, спроектированного Гипрозолото. В отличие от рассмотренного ранее механического чана с центральной им-

пеллерной мешалкой данный пневмо-механический аппарат имеет ряд аэролифтов, помещенных по периферии чана. Воздух в этот чан подается через трубы, опущенные сверху в аэролифтные трубы, изогнутые под углом 90° и присоединенные к центральной трубе.

Пульпа, засасываемая аэролифтом, поступает в центральную трубу. Особенностью действия совокупности пропеллера и аэролифтов в данном аппарате является одинаковое направление импульсов, сообщаемых пульпе разбрасывающим действием пропеллера и всасывающим действием аэролифтов. При увеличении числа оборотов импеллера пульпа будет перемешиваться более интенсивно; при числе оборотов грабель мешалки гребково-лопастного типа более 5—7 в минуту перемешивание ухудшится.

В результате быстрого движения пульпы в центральной трубе и интенсивного засасывания в нее непрерывно сбивается пена и в то же время создается усиленная аэрация во всей массе пульпы.

Размеры и характеристика чанов с мешалками и периферическими аэролифтами приведены в табл. 20.

Таблица 20

Размеры и характеристика чанов с мешалками и периферическими аэролифтами

Размеры чана м		Полезный объем м^3	Число оборотов в минуту	Необходимая мощность, квт	Потребление воздуха		Вес механизма, т	Габариты, мм		
диаметр	высота				объем $\text{м}^3/\text{мин}$	давление $\text{кг}/\text{см}^2$		ширина	длина	высота
2,1	2,1	6	200	2,3	0,3—0,5	0,4—0,6	0,7	3200	2200	3500
3,0	3,0	17	190	3,8	0,6—0,9	0,6—0,8	1,4	3100	3100	4500
3,6	3,6	28	150	5,6	0,9—1,3	0,8—1	2,0	3700	3700	5400
4,5	4,5	58	130	7,5	1,3—1,6	1—1,2	3,0	4700	4700	6500

Эффективность мешалок данного типа характеризуется большим увеличением объема пульпы вследствие высокой аэрированности. После пуска импеллера в течение нескольких минут пульпа расширяется и поднимается вверх, пока не увеличится на 5—10% своего объема. Эффективность аэрации в чане, снабженном мешалкой с аэролифтами данного типа, характеризуется тем, что цианирование в нем требует лишь 50—60% времени, необходимого для получения такого же извлечения золота при перемешивании другими мешалками.

Чан с периферическими аэролифтами и лопастной мешалкой прост по своей конструкции и приме-

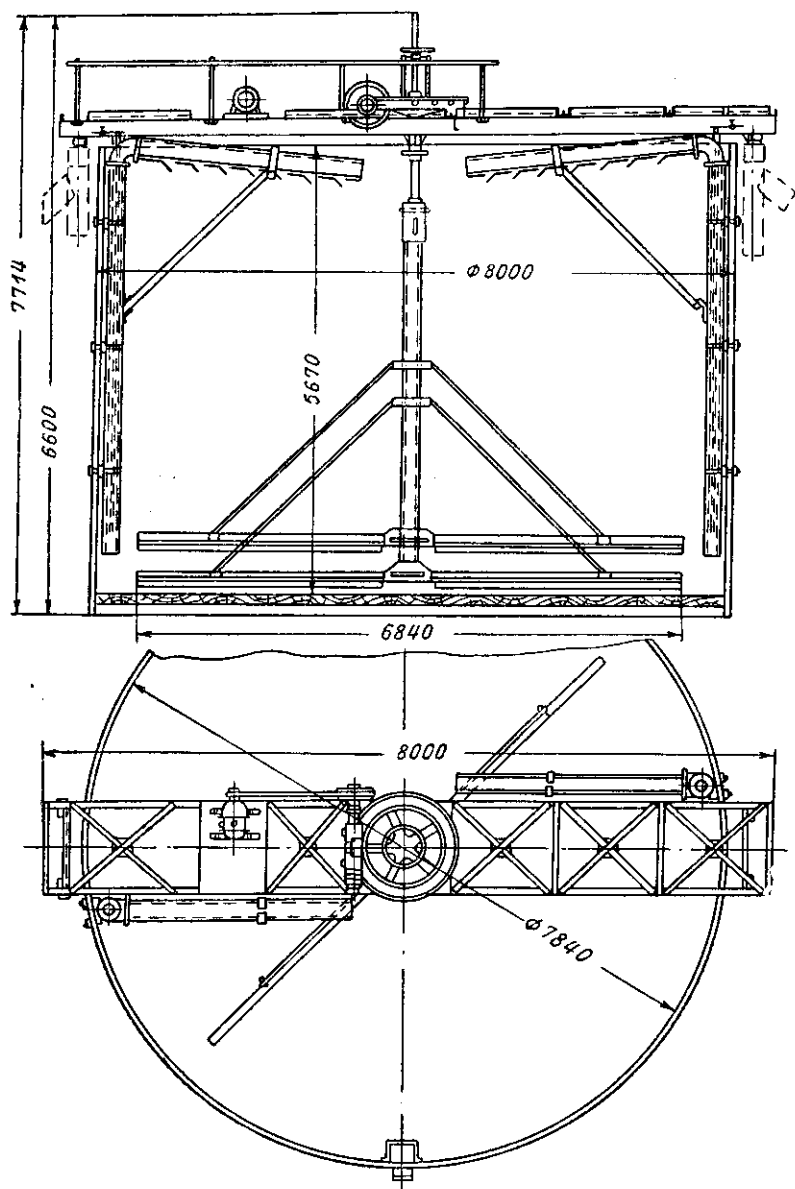


Рис. 83. Аэролифтный чан с лопастной мешалкой

няется при цианировании аэрацией или в качестве контактного чана (рис. 83).

В аэролифтные трубы сверху введены воздушные трубки, по которым вдувается воздух. Поднимающаяся аэролифтами пульпа выливается в чан как через отверстия в нижней части наклонной трубы, так и из ее открытого конца.

Мешалка имеет вращающиеся лопасти, которые могут быть наклонены к горизонту под различными углами, вплоть до 45° . Боковые аэролифты состоят из двух вертикальных труб, расположенных диаметрально противоположно. Каждая из них соединена наверху коленом со слабо наклонной трубой.

Центральный вал полый внутри, поэтому в случае необходимости он может работать как дополнительный аэролифт.

Перемешивающее устройство при помощи верхнего штурвала может быть поднято целиком аналогично механизму сгустителя.

Приводной (червячный) механизм заключен в закрытую коробку, что предохраняет от засорения и делает конструкцию более компактной и долговечной. Мотор и коробка приводного механизма установлены на перекрытии чана.

Благодаря согласованному действию мешалок и аэролифтов этот аппарат расходует небольшое количество энергии.

Рекомендуются два размера этих чанов: 6000×4500 и 8000×6000 мм.

Глава VII

ОБЕЗВОЖИВАНИЕ И ПРОМЫВКА В ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

§ 31. Обезвоживание в гидрометаллургических процессах

Операции обезвоживания являются вспомогательными, но значение их при гидрометаллургическом извлечении металлов из руд весьма велико. Иногда операции выщелачивания совмещаются с обезвоживанием и производятся в тех же аппаратах, например в фильтрах. Так, весь цикл цианирования ила может производиться в фильтрпрессе, представляющем, по существу, аппарат для обезвоживания. Основными способами обезвоживания являются сгущение и фильтрация.

Сгущение состоит в частичном обезвоживании путем отстаивания пульпы. Более полное обезвоживание требует применения фильтрации под действием вакуума или давления. В большинстве случаев отстаиванием пульпы при сгущении достигают 50% содержания жидкости в пульпе (по весу) или $ж : т = 1 : 1$. Предел сгущения зависит от крупности и удельного веса обрабатываемой руды.

При фильтрации конец обезвоживания определяется окончанием отделения жидкости под действием отсасывания или давления. Обезвоживание фильтрацией достигает значительно более высокого предела, чем обезвоживание сгущением. Содержание влаги в кеках после фильтрации обычно составляет 14—22% для кварцевого материала; при фильтрации на рамных фильтрах содержание влаги доходит до 28—33%. Оно зависит от крупности, удельного веса твердого, состава и характера пульпы и других факторов.

На вакуум-фильтрах далеко не всегда можно обезвоживать весьма разжиженную пульпу. Лучшие результаты получаются при фильтрации пульпы с $ж : т$ от 1:1 до 1,5:1. Кроме того, установка и эксплуатация сгустителей дешевле, чем фильтров, поэтому перед фильтрацией часто применяют сгущение.

Физико-химические процессы в отстаивающейся пульпе. Частицы, содержащиеся в отстаивающейся пульпе, весьма отличаются по размерам. Наряду со сравнительно крупными зернистыми частицами (0,5—0,07 мм) в пульпе содержится значительное количество частиц, меньше 0,001 мм; более крупные

частицы оседают быстрее, а более мелкие довольно легко удерживаются во взвешенном состоянии. Взвешенные частицы малых размеров легко пептизируются, чему способствует дефлокуляция этих частиц. Для улучшения отстаивания необходимо укрупнение частиц слипанием их преимущественно за счет коагуляции электролитами.

При отстаивании режим оседания частиц смеси зависит от коагуляции или пептизации осаждающихся частиц и от степени разбавления смеси. При пептизированных частицах или сильном разбавлении смеси происходит свободное оседание (седиментация), состоящее в том, что отдельные частицы оседают со скоростью, которая для частиц мелких классов соответствует уравнению Стокса. При этом более крупные частицы быстро выпадают на дно сосуда, а близкие по своим размерам к коллоидным еще долго остаются во взвешенном состоянии. При сгущении это дает мутные сливы. Отношение $ж:т$ в смеси влияет на скорость отстаивания также независимо от непосредственного влияния на коагуляцию.

Повышение степени разбавления пульпы ($ж:т$) ускоряет отстаивание. Однако наряду с этим при повышении содержания твердого в пульпе процесс флокуляции ускоряется. При определенном (небольшом) разжижении пульпы вся масса частиц коагулированной смеси опускается и верхний слой жидкости становится совершенно светлым. Жидкость вытесняется осевшим твердым веществом, так как происходит уменьшение расстояний между отдельными хлопьями и уплотнение их. В условиях сжатия пульпы определить скорость падения частиц на основании уравнения Стокса невозможно, так как отдельные агрегаты частиц непостоянны, форма их также весьма различна, они содержат влагу и соприкасаются между собой.

Коагуляция смеси является весьма важным фактором для определения условий обезвоживания и промывки; в практике обработки руд она осуществляется: 1) действием электролитов; 2) добавлением коллоидов; 3) установлением необходимого отношения $ж:т$ в поступающей пульпе; 4) поддержанием достаточно высокой температуры.

Наибольшее практическое значение имеет коагуляция, достигаемая добавлением электролитов. Дешевым электролитом, вводимым в цианистый процесс, является известь. Для весьма разбавленной пульпы ($ж:т = 20:1$) с повышением концентрации извести до 0,02% скорость отстаивания увеличивается на 35%. При более разбавленной пульпе такой эффект не достигается и такое же количество извести увеличивает скорость отстаивания всего на 4%. При вводе извести в разбавленную пульпу также ускоряется переход к консолидированному осаждению. В плотных пульпах такой эффект не наблюдается.

При адсорбции многовалентных ионов получают более эффективные результаты коагуляции, чем при адсорбции ионов меньшей валентности.

Минералогический состав руды и даже некоторые компоненты, содержащиеся в ней в малых количествах, сильно влияют на действие различных реагентов при коагуляции.

С повышением температуры пульпы в большинстве случаев ускоряется ее отстаивание. Считают, что нагревание пульпы может увеличить производительность сгустителя на 10—20%.

Весьма существенным для сгущения является то, что глубина отстаивающейся пульпы не влияет на скорость отстаивания.

Для сгущения практическое значение имеет обратимость коагуляции. Она возникает в результате колебания концентрации электролитов, которое вызывает отклонение от изоэлектрической точки вследствие избытка или недостатка электролитов. Это колебание может вызвать эффект, обратный тому, который получается при действии оптимальной концентрации электролита, и называемый диспергированием твердых частиц. Ряд других факторов (изменение характера руды, ж : т, температура и т. д.) может также вызвать обратимость флокуляции, что приведет к образованию мутного слива и к понижению производительности сгустителя.

Значение критической густоты пульпы, т. е. величины ж : т, характеризующей переход от отстаивания пульпы к сжатию, зависит от сгущаемого материала и от концентрации веществ, присутствующих в водном растворе.

Значение критического отношения ж : т для обыкновенного ила находится в пределах от 2 : 1 до 3 : 1 (25—33,3% твердого), в то время как, по экспериментальным данным, для других видов ила то же отношение находится в пределах от 4 : 1 до 17 : 1 (наибольшее значение для весьма коллоидного ила).

После достижения предельного сгущения пульпы, характеризуемого временным прекращением сжатия, в дальнейшем все-таки замечается дополнительное медленное уменьшение объема сгущенной пульпы. Его можно считать третьей стадией отстаивания, которая следует после достижения ж : т = 1 : 1,5. В течение третьей стадии сгущения происходит добавочное сжатие за счет постепенного распада образовавшихся в результате флокуляции хлопьев на более мелкие сгустки коагулированных частиц.

Сгущение, достигаемое на практике, обычно находится в пределах ж : т = (1,5—1) : 1. По данным производственной практики сгущения кварцевых пульп, предел сгущения обычно изменяется не более чем от 35 до 55% жидкого в пульпе.

Сжатие сгущающейся пульпы происходит с асимптотически уменьшающейся скоростью, причем за окончание его прини-

мается такое состояние, когда в течение 1—2 час. не заметно дальнейшее изменение объема. Последующее сжатие происходит в результате перемешивания.

Когда пульпа достигает критического состояния при высоком отношении ж:т и медленно отстаивается, процесс сгущения можно значительно ускорить, если ввести в действие перемешивающие устройства, которые способствуют разукрупнению хлопьев и образованию каналов в пульпе, облегчающих выделение из нее жидкости.

Скорость восходящей струи в сгустителях с разбавленной цианистой пульпой составляет около 0,25 мм/сек. При более плотной пульпе фактическая скорость восходящей струи оказывается значительно меньшей. Это указывает на то, что с разбавлением густой пульпы не понижается производительность сгустителя по твердому.

Скорость восходящей струи в пульпах, поступающих на флотацию, составляет в среднем 0,19 мм/сек и находится в пределах 0,10—0,41 мм/сек. Сгущение флотационных концентратов довольно затруднительно из-за тонкости материала и наличия флотационных реагентов, которые в первую очередь снижают коагуляцию; ввиду этого скорость восходящей струи понижают до 0,05 мм/сек.

При ориентировочном расчете сгустителя пользуются величиной удельной площади сгущения, которая в известных пределах вероятности может быть ориентировочно установлена для различных руд и различных условий сгущения.

В цианистом процессе при сгущении пульп, содержащих 75—90% зерен — 0,074 мм и при начальном ж:т от 9:1 до 4:1 удельная площадь (в случае преобладания кристаллического материала) составляет 0,40—0,60 м²/т в сутки. При значительном содержании глины удельная площадь значительно возрастает до 1,5—2,0 м²/т в сутки.

При сгущении пульпы после выщелачивания перемешиванием площадь обычно находится в пределах 0,05—0,45 м²/л слива в минуту и в среднем приближается к 0,25 м²/л в минуту.

Для пульп, содержащих менее 5% твердого (когда объем слива является определяющим условием), удельная площадь сгущения изменяется в пределах 0,1—2,0 м²/т в сутки и в среднем составляет 0,8 м². На литр слива в минуту удельная площадь сгущения равна 0,03—0,22 м² и в среднем составляет 0,08 м².

При сгущении флотационных концентратов перед фильтрацией удельная площадь равна 0,9—4,1 м²/т в сутки.

Предел сгущения пульпы при выходе из сгустителя для обычных кварцевых и силикатных руд составляет 40—55% твердого, хотя при желании нетрудно достигнуть содержания в

пульпе 60—70% твердого. Присутствие в руде глины или охры не дает возможности получить продукт, уплотненный в той же мере, как при кремнистых рудах.

Образование пены в сгустителях вызывает возникновение мутных сливов и необходимость удалять плотную пену, возникновение которой связано с предшествующей флотацией, так как пена после нее направляется в сгустители. Образование пены возможно также при цианировании вследствие попадания смазочных масел, характера руды (охристое вещество, слюдистые включения и т. д.) и значительного разбавления поступающей пульпы.

Увеличение пенообразования и помутнение сливов может возникнуть при поступлении в сгустители пульпы с ж : т выше 6 : 1 и при значительных колебаниях в подаче ее. Влияние разжижения на процесс сгущения связано с наличием коллоидной охристой фракции илов, переходящей в пену.

Пена при цианировании образуется преимущественно в присутствии в пульпе смолистых веществ, экстрагирующихся из древесной щепы. Последняя попадает в руду в виде остатков крепежного материала, употребляемого при горных работах. Значительного понижения пенообразования вследствие этой причины можно достигнуть: 1) введением веществ, разрушающих пену (крахмал, алюминиевые квасцы и др.); 2) понижением свободной щелочности до 0,002—0,003% СаО (что далеко не всегда применимо); 3) интенсивным перемешиванием пульпы.

Смазочные вещества в малом количестве (до 10 г/м³ пульпы) пены не образуют.

Чаще всего пену разрушают большим числом струй или брызг воды. Слишком же большая скорость падающей воды может дать обратный эффект и произвести дополнительное пенообразование.

Во избежание попадания пены в сливные воды и растворы на гидрометаллургических заводах и флотационных фабриках устанавливают пеноудерживающие кольца, расположенные на расстоянии нескольких сантиметров от сливного порога. Такое кольцо погружено в жидкость на несколько сантиметров и подымается немного выше сливного порога. Пена, всплывающая на поверхность сгустителя, удерживается этим кольцом и по мере увеличения слоя стареет, распадается и делается более плотной. По мере накопления ее следует удалять.

Такие кольца с успехом применялись, например, на Балейском заводе для удержания пены, которая образуется в цианистом растворе на поверхности сгустителей, стоящих перед чанами с мешалками для выщелачивания пульпы. На флотационных фабриках кольца применяются для удержания пены в сгустителях флотационного концентрата.

С целью уничтожения или понижения пенообразования возможно применение в повышенном количестве таких реагентов, которые вызывают пенообразование при значительно более низких концентрациях (щелочные алкил-арилсульфонаты, например детергент советский «ДС», древесные крсозоты, сосновое масло). При наличии этих реагентов, пузырьки пены разрушаются. В некоторых случаях считают, что известь может понизить пенообразование, но, по-видимому, действие ее является косвенным.

Новые направления в интенсификации сгущения и фильтрации намечаются в результате применения полиэлектролитов. Эти направления могут иметь успех при сгущении пульп, труднообрабатываемых в гидрометаллургии.

Особенно интересны некоторые реагенты, как, например, Сепаран-ДФ, 381, Дау Компани и Экстракт грушевидного кактуса, которые при расходе от 25 до 500 г/т ускоряют отстаивание до 50 раз, фильтрацию — в 25 раз. Главными условиями успеха являются метод прибавления к пульпе и меры предосторожности против дефлокуляции¹.

Полно использовать возможности флокулирующих полиэлектролитов при применении фильтрации на барабанных и дисковых фильтрах невозможно вследствие того, что сильно флокулированная пульпа плохо удерживается фильтром. Приходится понижать дозировку реагентов и быстрее вращать фильтр для получения тонкого и плотно прилегающего кека.

Классификация сгустителей, применяемых в металлургии благородных металлов, следующая:

1. Сгустители со свободным отстаиванием пульпы: а) одноярусные; б) двухъярусные; в) многоярусные промывные.

2. Сгустители-фильтры: а) с фильтрующим днищем; б) с фильтрующими элементами.

Наиболее распространены на золотонизвлекательных предприятиях (табл. 21) одноярусные гребковые сгустители стандартного типа.

Сгустители большого размера в последнее время начали изготавливать с мощным центральным приводом, но и до настоящего времени для больших сгустителей все еще применяется периферический привод.

К положительным сторонам всех сгустителей, работа которых основана на принципе свободного отстаивания пульпы и механическом сгребании ее для центральной выгрузки, следует отнести значительную механизацию их действия и, следова-

¹ И. Н. П л а к с и н. Вестник АН СССР, 1956, № 7, А. И. О б р е и м о в а. Сб. «Флотация», научно-техн. инф. НИТОцветмет, Металлургиздат, 1956. А. К. Л и в ш и ц, Л. И. Г а б р и е л о в а, Бюлл. цвет. метал., 1957, № 21 (98). И. А. Я к у б о в и ч. «Цветные металлы», 1957, № 12.

Таблица 21

Условия работы гребковых сгустителей при цианировании

Характеристика сгустителя	Фабрики					
	Элько-Принс	Невада Паккард	Питтсбург Долорес	Сиа Реаль дель Монте	Либерти Белл	Юнайтед Истери
Размер (диаметр × высота), м . . .	7,9 × 4,8	8,5 × 3,0	9,1 × 1,5	9,1 × 3,0	10,0 × 3,0	12,1 × 3,6
Продолжительность одного оборота, мин. . .	5,3	7	—	7	8	10
Количество класса — 0,074 мм в твердой части загружаемой пульпы, % . . .	—	72	80	75	64	82
Количество твердого в загружаемой пульпе, %	12	20	40	7	9	20
Количество твердого в сгущенной пульпе, % . .	40—45	50	50	42	67	50
Слив	Совершенно чистый раствор					
Удельная площадь чана на 1 т суточной производительности (по твердому), м ² . .	1,98	0,50	1,21	0,49	1,59	0,45
То же, на 1 л слива в минуту . .	28,5	13,8	2,26	3,4	14,7	12,8
Скорость восходящей струи мм/сек	0,03	0,06	0,004	0,25	0,06	0,07
Количество выделяемой воды при сгущении, % . .	82	75	30,8	89,6	95,2	75

тельно, ничтожную потребность в обслуживающем персонале. Один рабочий обслуживает до 40 сгустителей. Однако эти сгустители слишком громоздки.

Чтобы получить более выгодные технико-экономические показатели сгущения, были сконструированы компактные сгустители. С целью более рационально использовать площадь заводов устанавливают сгустители, имеющие несколько камер, расположенных по многоэтажному принципу. Известно применение этих сгустителей в США, на одном из заводов Румынии, на глиноземных заводах СССР.

Получение осветленного раствора в многоярусных сгустителях целиком зависит от площади сгущения. Чем больше площадь сгущения, тем большая масса пульпы может отстояться.

Получение сгущенного продукта определяется высотой сгущения. Таким образом, подразделение сгустителя на камеры соответственно повышает его производительность.

В настоящее время получил распространение сбалансированный тип многоярусных и двухъярусных сгустителей, отличающийся большей гибкостью в отношении условий работы и удобством распределения пульпы по сравнению с другими типами двухъярусных сгустителей.

Приводной механизм двухъярусного сгустителя несет значительно большую нагрузку, чем механизм одноярусного, а поэтому делается утяжеленным.

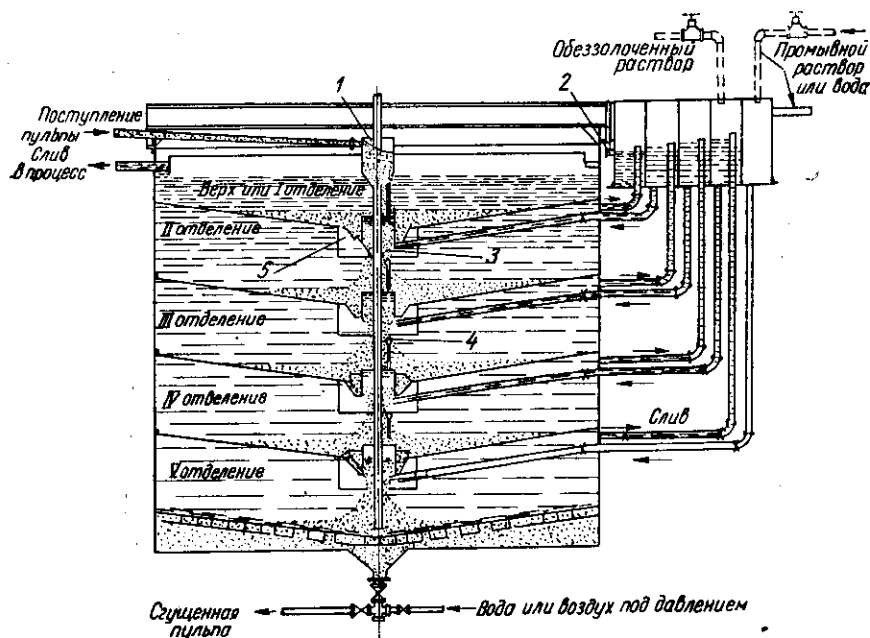


Рис. 84. Движение раствора и пульпы в многоярусном промывном сгустителе:

- 1 — барабан для загрузки; 2 — слив из второго отделения в процесс или в первое отделение; 3 — воронка для смешения; 4 — воздушный клапан; 5 — цилиндрический ввод

Площадь двухъярусного сгустителя равна величине, кратной числу отделений, но, учитывая неполное использование площади при распределении пульпы, площадь такого сгустителя принимают равной 1,8 площади одноярусного сгустителя.

На наиболее крупных современных золотоизвлекательных предприятиях для цианистого процесса и флотации применяют двухъярусные сгустители. Диаметр чанов этих сгустителей 8,5—16,3 м, а высота 4,2—4,5 м.

Многоярусный промывной сгуститель (рис. 84) употребляется для промывки пульпы после выщелачивания и работает по принципу сгущения при противоточной декантации. Движение материала в сгустителе основано на компенсации гидростатического давления пульпы внутри сгустителя давлением столба осветленного раствора большей высоты в сливных трубах, чем в сгустителе. Вследствие этого удается создать движение раствора из низшего отделения сгустителя в вышерасположенные. Материал, сгущенный в верхнем отделении, последовательно распульповывается и сгущается в каждом из нижерасположенных отделений.

С поступлением твердого в сгуститель повышается гидростатическое давление внутри его, и уровень слива осветленного раствора поднимается до высоты, превышающей уровень раствора в первом отделении.

§ 32. Фильтрация в гидрометаллургии благородных металлов ¹

Уравнение фильтрации и производительность фильтров могут быть установлены на основании дифференциального уравнения фильтрации рудных пульп при постоянной величине напора, которое выражает скорость роста толщины слоя кеков на фильтре для несжимаемых кеков:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{K \cdot P}{AR_0(h + h_0)} \quad (1)$$

Для сжимаемых кеков уравнение (1) приобретает вид:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{K(P + P_0)}{A \cdot R_0(h + h_0)} \quad (1a)$$

где P_0 — величина одного наименования с P .

Введение этой величины, как указывает И. К. Скобеев, позволяет учесть частичную закупорку пор кека воздухом, т. е. уменьшение радиуса капилляров. Следует заметить, что уравнения (1) и (1a) основаны на общей закономерности движения жидкости по капиллярам, определяемой уравнением Пуазейля.

В результате интегрирования уравнения (1) получаются соотношения для определения продолжительности набора слоя кеков заданной толщины, мин.:

$$t = \frac{A \cdot R_0 \cdot h(h + 2h_0)}{2KP} \quad (2)$$

¹ См. по этому вопросу более подробно работы проф. докт. И. К. Скобеева, «Основные вопросы фильтрации рудных пульп», ИГДАН, 1952 и др.

и для определения средней скорости фильтрации на протяжении всего периода набора кеков

$$W_0 = \frac{2KP}{2h_0 + h} \text{ мм/мин}, \quad (3)$$

где h — толщина слоя кеков, мм;
 t — продолжительность фильтрации, мин.;
 P — потеря напора при фильтрации или величина вакуума, ат;

$$A = \frac{\delta}{1 + \delta R_w} — \text{объемный вес кеков по твердому (т/м}^3 \text{ или г/мл)}.$$

В последнем уравнении:

δ — удельный вес твердого;

R_w — объем влаги на единицу веса твердого в кеках, м³/т или мл/г;

$R_0 = R - R_w$ — объем фильтрата на единицу твердого в кеках.

где R — объем жидкого в пульпе на единицу веса твердого, м³/т;

h_0 — толщина слоя кека, гидравлическое сопротивление которого эквивалентно сопротивлению фильтровальной ткани, мм;

K — константа скорости фильтрации, мм²/мин · ат;

$$K = \frac{1}{r} \cdot \frac{1}{\eta} = K_0 \cdot m, \quad (4)$$

где K_0 — коэффициент, характеризующий проницаемость кеков $\left(\frac{1}{r}\right)$;

m — текучесть фильтрата $\left(\frac{1}{\eta}\right)$;

r — удельное гидравлическое сопротивление кеков;

η — вязкость фильтрата.

На основе уравнений (2) и (3) можно получить соотношения для расчета фильтров непрерывного и периодического действия.

Производительность фильтров непрерывного действия (барабанные, дисковые, ленточные) в зависимости от толщины слоя кеков и других условий фильтрации определяется формулой

$$Q = \frac{2,88 K_0 F \cdot P}{(h + 2h_0) R_0} \text{ т/сутки}. \quad (5)$$

Соотношение, определяющее скорость вращения фильтров также в зависимости от толщины слоя кеков и прочих условий фильтрации, имеет следующий вид:

$$n = \frac{120K \theta P}{A \cdot R_0 h (h - 2h_0)} \text{ об/час.} \quad (6)$$

Для определения производительности фильтров периодического действия, например рамного типа¹, получается более сложная зависимость:

$$Q = \frac{2,88K \cdot F \cdot h \cdot P}{Ah(h + 2h_0)(R_0 + 2R_{II}) + 2KPt_0} \text{ т/сутки.} \quad (7)$$

В этих формулах:

- часть площади фильтра, занятая под набором кеков, в долях единицы от общей фильтрующей площади;
- F — общая площадь фильтрующей поверхности фильтра, м^2 ;
- R_{II} — расход промывной воды, м^3 на 1 т твердого в кеках²;
- t_0 — продолжительность вспомогательных операций в течение цикла, мин.

Приведенные формулы позволяют рассчитать производительность фильтров непрерывного и периодического действия, а также определить необходимую площадь фильтрующей поверхности для данной производительности. Эти формулы могут быть использованы и для расчетов, связанных с установлением наиболее рациональных условий работы действующих фильтров. Из всех величин, входящих в упомянутые формулы, подлежат определению опытным путем только константа скорости фильтрации (K) и гидравлическое сопротивление ткани (h_0). Значения остальных величин известны или могут быть приняты без постановки специальных опытов.

Ниже приведены значения константы скорости фильтрации для различных пульп, рассчитанные по данным работы промышленных фильтров. Эта константа зависит в основном от степени измельчения дисперсной фазы пульпы и степени ее коагуляции. Производительность фильтров находится в прямой зависимости от величины константы скорости фильтрации.

¹ Уравнение (7) для рамных фильтров — приближенное; продолжительность промывки в этом уравнении не принята, исходя из пропорциональности между продолжительностью промывки и набора кека, т. е. для условий, когда $h_0 = 0$. Дальнейшим развитием этого уравнения являются формулы для определения производительности фильтра, когда $t_{\text{пр}} = K_{\text{пр}} \cdot h$ и когда $t_{\text{пр}} = K_{\text{пр}} h^2$.

² R_{II} — не обычная влажность кска в расчете на 1 т твердого, а влажность кека в момент после окончания набора кека, отнесенная к 1 т твердого.

Значения константы скорости фильтрации для различных пульп при температуре 10—15°

Характеристика пульп	Значение K мм ² /мин /ат
Глинистые цианистые пульпы некоагулированные	6,0—4,5
Глинистые пульпы, коагулированные известью	15—10
Кварцевоглинистые цианистые пульпы при степени измельчения 94—97% 74 μ	40—25
Кварцевые, сланцевые, порфириновые, диоритовые и сульфидные цианистые пульпы при степени измельчения 94—98% 140 μ	90—70
Те же пульпы при степени измельчения 85—90% 140 μ	160—120
Цианистые пульпы сульфидных шламистых концентратов при степени измельчения 98—100% 74 μ	40—30
Шламистые окисленные флотационные концентраты при степени измельчения 98—100% 74 μ	40—30
Флотационные сульфидные концентраты при степени измельчения 96—98% 74 μ	50—40
Флотационные сульфидные концентраты при степени измельчения 85—92% 74 μ	150—100

Величина гидравлического сопротивления фильтровальных тканей, выражаемая через сопротивление слоя кеков эквивалентной толщины (h_0), также изменяется в значительных пределах и зависит главным образом от характера пористости тканей и степени их засорения. Сопротивление хлопчатобумажных тканей, применяемых для фильтрации рудных пульп (фильтродиagonalь, фильтромиткаль), лежит в пределах 1—3 мм, т. е. эквивалентно гидравлическому сопротивлению слоя кеков толщиной 1—3 мм. Нижний предел относится к кекам с малой проницаемостью, верхний — с высокой.

В процессе фильтрации фильтровальные ткани засоряются и сопротивление их постепенно повышается до 10—15 мм и выше в зависимости от степени дисперсности пульпы, состава жидкой фазы и продолжительности работы. При определении средней производительности фильтров в расчетные формулы следует вставлять и среднюю величину сопротивления ткани, которая обычно лежит в пределах 4—6 мм.

При фильтрации цианистых пульп, содержащих известковую щелочь, засорению фильтроткани способствует углекислый кальций, который образуется при взаимодействии поглощенной из воздуха углекислоты с известью и отлагается в порах и на поверхности волокон ткани. Продолжительность работы ткани, в течение которой сохраняется удовлетворительная проницаемость, зависит от концентрации извести в растворе. При концентрации щелочи ниже 0,01% СаО удовлетворительная проницаемость фильтродиagonalи сохраняется в течение 3—4 мес.; при повышении щелочности до 0,015—0,020% СаО этот срок сокращается до 1,5—2,0 мес., а при щелочности 0,020—0,035% СаО — до 25—30 суток. При фильтрации недостаточно коагу-

лированных глинистых и вообще цианистых пульп фильтроткани сравнительно быстро утрачивают проницаемость.

Ткань, засоренную кальцитом¹, нетрудно восстановить, обработав ее в растворе соляной кислоты (1,5—2,5% HCl) в течение 6—10 час.

Своевременная замена засоренной фильтроткани или восстановление ее проницаемости приобретают первостепенное значение для фильтрации пульп, так как производительность фильтров неуклонно снижается с повышением гидравлического сопротивления ткани [формулы (5) и (7)].

Формула (5) показывает, что производительность фильтров непрерывного действия возрастает с уменьшением толщины слоя кеков, т. е. с увеличением скорости вращения этих фильтров. Однако очень тонкий слой кеков трудно снять полностью с фильтрующей поверхности, остающийся осадок увеличивает гидравлическое сопротивление фильтровальной ткани, поэтому производительность фильтров снижается.

Следовательно, скорость вращения фильтра должна быть такой, чтобы толщина слоя кеков была не менее 5—10 мм (нижний предел для трудно проницаемых кеков и верхний — для хорошо проницаемых). Лишь для кеков с очень низкой проницаемостью можно допустить $h = 3—4$ мм.

Более сложное влияние оказывает толщина слоя кеков на производительность фильтров периодического действия [формула (7)]. Для этого типа фильтров более целесообразны слои кеков значительной толщины (30—40 мм). Сокращение продолжительности вспомогательных операций фильтрации при работе рассматриваемых фильтров является важным резервом повышения их производительности.

Движущей силой фильтрации служит вакуум или напор, поэтому величина их является одним из основных факторов, определяющих производительность фильтров. Для повышения производительности желательно поддерживать в вакуум-сети возможно высокое разрежение, однако очень большой вакуум далеко не всегда оправдывается экономически, так как требует установки вакуум-насоса большой производительности. Практически приемлемой для фильтрации является степень разрежения в вакуум-сети порядка 90%, что соответствует вакууму в 0,75—0,85 ат (в зависимости от высоты расположения фильтровальной установки над уровнем моря).

Чтобы создать такой вакуум для фильтров непрерывного действия, требуется производительность вакуум-насосов в среднем 0,3 м³/мин на 1 м² фильтрующей поверхности (по объ-

¹ В работе И. К. Скобеева установлено, что для борьбы с отложением углекислого кальция необходимо обрабатывать фильтровальные ткани такими реагентами, которые снижали бы их смачиваемость.

ему, описываемому поршнем). При фильтрации шламистых пульп, образующих кеки с низкой проницаемостью, потребная производительность вакуум-насосов снижается до 0,15—0,20 м³/мин, а для кеков с высокой проницаемостью повышается до 0,40—0,50 м³/мин на 1 м².

При работе фильтров периодического действия, например рамного типа, фильтрующая поверхность полностью погружена в пульпу или в промывной раствор, поэтому подсос воздуха из атмосферы через кеки ограничен, и требуемая производительность вакуум-насосов, отнесенная к 1 м² фильтрующей поверхности, примерно в 15 раз ниже, чем для фильтров непрерывного действия (в среднем 0,02 м³/мин на 1 м²).

На производительность фильтров непрерывного и периодического действия значительное влияние оказывает полнота съема кеков с фильтрующей поверхности и восстановление проницаемости ткани (очистка) после каждого цикла фильтрации. Отдувка кеков и очистка ткани фильтров непрерывного действия производится сжатым воздухом. Для барабанных фильтров с проволоочной обмоткой необходимо иметь давление воздуха 0,7—1,0 ат при расходе воздуха порядка 0,1 м³/мин на 1 м² фильтрующей поверхности.

Ориентировочные данные по удельной производительности фильтров приведены в табл. 22. Однако методы расчета производительности фильтров и других показателей фильтрации по приведенным выше формулам, которые получены на основе уравнения фильтрации и учитывают основные факторы, влияющие на фильтрацию, имеют преимущество перед статистическими данными.

Таблица 22

Удельная производительность фильтров непрерывного и периодического действия

Характер пульпы	Удельная производительность т/м ² сутки	
	фильтров непрерывного действия	фильтров периодического действия рамного типа
Глинистые цианистые пульпы	—	0,10—0,15
Кварцевоглинистые цианистые пульпы . .	1,6—2,6	0,16—0,24
Кварцевые, сланцевые, порфириновые и другие аналогичные цианистые пульпы при измельчении до 94—98% 140 м . .	3,0—4,5	0,24—0,34
Цианистые пульпы сульфидных шламистых концентратов при измельчении до 98— 100% 74 м	2,0—2,8	0,20—0,26
Флотационные сульфидные концентраты .	4,0—8,0	—

Пример. Требуется определить ожидаемую производительность барабанного фильтра при фильтрации цианистой пульпы сульфидного шламистого концентрата при степени измельчения — 70 м, если ж : т в пульпе, поступающей на фильтрацию $R = 1 : 1$, влажность кеков 20% ($R_w = 0.25 : 1$), величина вакуума 0,75 ат, степень погружения фильтра в пульпу 0,35 и удельный вес твердого 3,2.

Для данной пульпы можно принять $K = 30 \text{ мм}^2/\text{мин}/\text{ат}$ (стр. 234). Гидравлическое сопротивление новой фильтровальной ткани в совокупности с первым слоем осадка приблизительно эквивалентно сопротивлению слоя кеков толщиной 2 мм. Полагая, что ткань подлежит замене при увеличении сопротивления до 5 мм, получим среднее сопротивление ткани 3,5 мм.

Объем фильтрата $R_0 = 1,0 - 0,25 = 0,75 \text{ м}^3$ на 1 т твердого. Учитывая сравнительно низкую проницаемость кеков, принимаем среднюю толщину слоя их на фильтре минимальной и равной 5 мм.

Удельную производительность фильтра, отнесенную к 1 м² фильтрующей поверхности, можно определить по формуле (5) при $F = 1 \text{ м}^2$:

$$q = \frac{2,88 \cdot 30 \cdot 0,75 \cdot 0,35}{0,75 (5,0 + 2 \cdot 3,5)} = 3,5 \text{ м}^3/\text{сутки}.$$

Объемный вес кеков на фильтре по твердому:

$$A = \frac{3,2}{1 + 3,2 \cdot 0,25} = 2,96 \text{ т/м}^3.$$

Необходимая скорость вращения фильтра для обеспечения набора слоя кеков толщиной в среднем 5 мм определяется по формуле (6):

$$n = \frac{120 \cdot 30 \cdot 0,35 \cdot 0,75}{2,96 \cdot 0,75 \cdot 5,0 (5,0 + 2 \cdot 3,5)} = 7 \text{ об/час},$$

или 0,57 оборота в течение 5 минут.

При неподходящей скорости вращения фильтра следует изменить толщину слоя кеков и вновь рассчитать фильтр.

Для определения толщины слоя кеков при заданной скорости вращения фильтра нужно формулу (6) решить относительно h .

Промывка кеков на фильтрах является обязательной операцией при отделении золотосодержащих растворов в процессе цианирования; она необходима, чтобы возможно полнее извлечь из кеков растворенное золото и цианиды. Для успешной промывки желательна при достаточной ее продолжительности достичь высокой степени отмывки и получить промывной раствор, не сильно разубоженный по содержанию золота. От промывки в значительной степени зависит степень извлечения золота в общем цикле цианирования, поэтому рациональное проведение этого процесса имеет серьезное технико-экономическое значение.

Промывка кеков фильтрацией — сложный процесс, зависящий от следующих основных факторов: гранулометрического состава, проницаемости и толщины слоя кеков, величины влажности и видов связи влаги с минеральными частицами, эвакуации свободной влаги из кеков перед их промывкой, явлений коагуляции, пептизации и сорбции.

При отсутствии заметной сорбции отмывка растворенных веществ равносильна удалению первоначально удерживаемой кеками маточной влаги и замене ее менее ценными обеззолоченными растворами или водой.

На основании экспериментальных кривых отмывки растворенных веществ процесс промывки кеков можно разделить на следующие стадии:

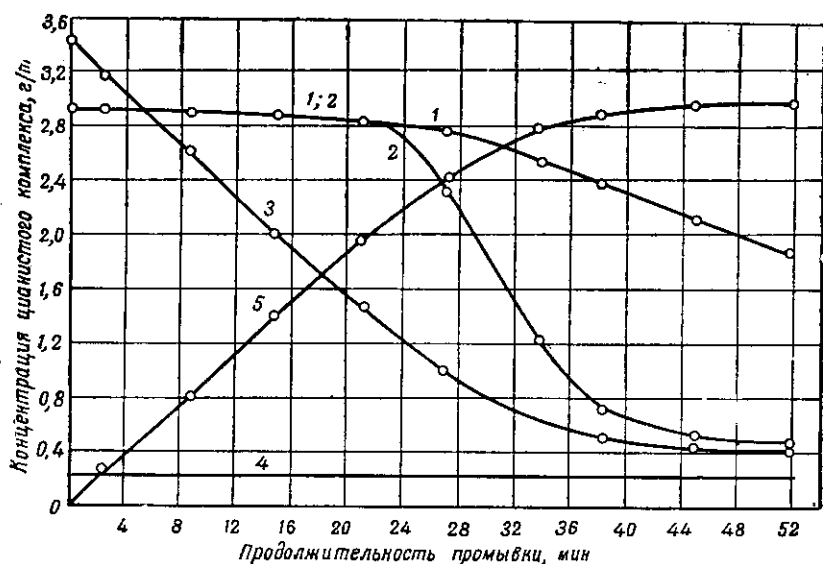


Рис. 85. Отмывка золотоцианистой комплексной соли при фильтрации на равном вакуум-фильтре:

1 — средняя концентрация отмываемой соли во всем объеме промывного фильтрата; 2 — концентрация соли в промывном фильтрате, изменяющаяся по мере промывки; 3 — средняя концентрация соли во влаге кеков по мере промывки; 4 — концентрация соли в исходном промывном растворе; 5 — извлечение отмываемой соли в фильтрат

1. Вытеснение свободной маточной влаги промывной водой; в процессе вытеснения вода не смешивается с маточным раствором, поэтому и не наблюдается снижения концентрации промывного фильтрата (рис. 85, кривая 2).

2. Отмывка связанной маточной влаги, т. е. влаги пленочной и тонких капилляров, причем растворенное вещество отмывается преимущественно за счет перемешивания пленочной влаги с промывным раствором, а также частично и за счет вытеснения маточной влаги из тонких пор — капилляров.

Этот период характеризуется непрерывным снижением концентрации отмываемого вещества в фильтрате.

3. Отмывка наиболее упорной части первичной пленочной влаги. Этот период, подобно первому, характеризуется очень медленным снижением концентрации отмываемого вещества в промывном фильтрате, но отличается от первого небольшой скоростью отмывки растворенного вещества, так как процесс промывки приближается к равновесному состоянию.

Каждому периоду соответствуют определенные виды маточной влаги, удаляемые промывкой. На 1 м³ отмытой маточной влаги в первом периоде расходуется сравнительно небольшой объем промывного раствора (1,0—1,5 м³); во втором периоде этот объем возрастает в 2—3 раза, а в третьем — в 10—25 раз. Эффективность отмывки растворенного вещества в течение третьего периода промывки очень низкая, а промывной фильтрат весьма разубожен, поэтому затягивать этот период промывки нецелесообразно экономически.

По экспериментальной кривой отмывки золота или другого растворенного вещества можно определить количество свободной влаги в кеках, принимающей непосредственное участие в фильтрационном потоке (влагоотдача). Величина влагоотдачи пропорциональна отрезку абсциссы, соответствующему горизонтальному участку кривой отмывки.

Удаление свободной маточной влаги из кеков перед отсасыванием под вакуумом (подсушка) сопровождается сжатием кеков (снижение проницаемости) и нарушением их структуры (появление трещин). Поэтому, хотя предварительная подсушка и обеспечивает извлечение из кеков свободной влаги, но резко затрудняет отмывку связанной маточной влаги и в конечном счете увеличивает продолжительность промывки. Режим фильтрации пульпы с промывкой кеков нужно устанавливать с таким расчетом, чтобы продолжительность подсушки была минимальной. Это положение должно учитываться и при выборе фильтров.

Промывка кеков на промышленных фильтрах рамного типа указывает на отдельные случаи аномальных кривых, иллюстрирующих кинетику процесса. Указанная аномальность кривых заключается в том, что в первое время промывки наблюдается повышение концентрации отмываемого компонента в промывном фильтрате; далее эта концентрация достигает максимума, а затем по мере промывки закономерно падает (см. рис. 85).

Первоначальное повышение концентрации отмываемого компонента в промывном фильтрате объясняется тем, что после набора кеков в период перепуска пульпы и растворов возможно «сползание» кеков с отдельных участков фильтрующей поверхности, а также нарушение структуры кеков (образование трещин), вследствие чего образуются зоны фильтрации с пониженным гидравлическим сопротивлением, через которые просачиваются промывные растворы, слабо обогащенные отмываемым

компонентом. Однако в промывной воде, заполняющей ящики рамных фильтров, обычно содержится некоторое количество взвешенного ила, который в процессе фильтрации «засоряет» ослабленные участки фильтра с нарушенной структурой ксков и увеличивает их гидравлическое сопротивление. В силу подобного автоматически действующего регулятора идет выравнивание скорости фильтрации по всей фильтрующей поверхности, в результате которого и наблюдается повышение концентрации отмываемого компонента в промывном фильтрате.

Анализ уравнений фильтрации и экспериментальные данные показывают, что между продолжительностью формирования (набора) ксков и необходимой продолжительностью их промывки существует прямая пропорциональная зависимость (линейная). Наряду с этим, с увеличением толщины ксков эффективность использования промывных растворов повышается, т. е. снижается их расход на единицу твердого в ксках, необходимый для достижения определенной степени отмывки растворенного вещества. При промывке ксков с высокой проницаемостью установлено, что между продолжительностью промывки и набора кека нет линейной зависимости. Продолжительность промывки кека в этом случае пропорциональна толщине кека.

Для экспериментального исследования кинетики процесса отмывки из ксков растворенного вещества, кроме изменения содержания этого вещества в фильтрате промывного раствора, необходимо знать фактическое изменение средней концентрации растворенного вещества во влаге ксков в течение промывки. При этом содержание отмываемого вещества в промывном растворе в данный момент промывки не равно среднему содержанию этого вещества во влаге ксков.

Соотношение концентраций отмываемого вещества в фильтрате промывного раствора и во влаге промытых ксков в значительной степени зависит от характера отмывки. В первом периоде промывки, когда промывным раствором преимущественно вытесняется маточный раствор, концентрация отмываемого вещества в фильтрате значительно превышает среднюю концентрацию его во влаге ксков, процент которой непрерывно снижается. Во втором периоде промывки концентрация отмываемого вещества в промывном фильтрате быстро снижается и по мере промывки приближается к средней концентрации во влаге ксков. При продолжительной промывке концентрация промывного раствора снижается быстрее, чем концентрация отмываемого вещества во влаге ксков (см. рис. 85, кривые 2 и 3).

Таким образом, концентрация отмываемого вещества в промывном фильтрате в первом периоде промывки обычно выше, чем концентрация его во влаге кека; во втором периоде эти концентрации постепенно выравниваются, а затем concentra-

ция фильтрата становится ниже средней концентрации отмываемого вещества во влаге кеков.

Наряду с контролем концентрации отмываемого вещества в фильтрате промывного раствора необходимо контролировать также изменение средней концентрации этого вещества во влаге кеков по мере промывки. Однако контроль концентрации отмываемого вещества во влаге кеков сильно осложняется условиями отбора проб, так как при этом нарушается процесс промывки, что искажает получаемые данные.

Указанный контроль значительно упрощается, если имеется возможность составить балансы по золоту для каждого интервала времени промывки.

Средняя концентрация (α_w) отмываемого растворенного золота во влаге кеков в любой момент промывки определяется по следующему равенству:

$$\alpha_w = \frac{A_0 - A_n}{N_w}, \quad (8)$$

где A_0 — количество растворенного золота в маточной влаге;
 A_n — количество золота, которое оказалось отмытым к заданному моменту времени;
 N_w — объем влаги в кеках; причем:

$$A_0 = N_w \cdot \alpha_0, \quad (9)$$

где α_0 — концентрация золота в маточной влаге.

Фактическое количество отмытого золота определяется уравнением:

$$A_n = N_n (\alpha_n - \alpha_1), \quad (10)$$

где N_n — объем промывного фильтрата, полученного к заданному моменту времени;

α_n — средняя концентрация золота в этом объеме фильтрата;

α_1 — концентрация золота в исходной воде или растворе до промывки.

Величина α_1 учитывает количество отмываемого золота, которое приносится в кски с промывным раствором.

После подстановки в уравнение (8) полученных значений A_0 и A_n получим следующее уравнение для расчета средней концентрации золота во влаге кеков:

$$\alpha_w = \alpha_0 - \frac{N_n}{N_w} (\alpha_n - \alpha_1). \quad (11)$$

Уравнение (11) позволяет рассчитать для заданного отрезка времени среднюю концентрацию отмываемого вещества во влаге

кеков. Если золото в процессе промывки не растворяется, расчеты по этому уравнению дают результаты, хорошо совпадающие с фактической концентрацией золота во влаге кеков.

При отсутствии экспериментальных исследований по отмывке золота или другого растворенного вещества из кеков необходимо рассчитать степень отмывки и потери этих веществ с кеками. Ниже приводится метод приближенного расчета показателей промывки и расхода промывного раствора или промывной воды.

Количество растворенного золота, остающееся во влаге кеков после окончания промывки, складывается из двух частей:

1. Золото, оставшееся в кеках вследствие неполной отмывки маточной влаги. Это количество золота, отнесенное к единице объема общей влаги, определяется равенством:

$$\alpha = (1 - \varphi) \alpha_0, \quad (12)$$

где φ — степень отмывки маточной влаги в долях единицы от общего количества этой влаги, первоначально задержанной кеками;

α_0 — концентрация золота в маточной влаге.

2. Золото, внесенное промывным раствором и задержанное кеками в качестве заместителя вытесненной маточной влаги. Это количество золота, также отнесенное к единице объема общей влаги, определяется равенством:

$$\alpha_2 = \varphi \cdot \alpha_1, \quad (13)$$

где α_1 — концентрация золота в исходном промывном растворе или воде.

Общая концентрация растворенного золота во влаге кеков после промывки (потери) будет равна сумме приведенных выше составляющих:

$$\alpha_x = (1 - \varphi) \alpha_0 + \varphi \alpha_1. \quad (14)$$

Потери золота вследствие неполной отмывки маточной влаги снижаются с увеличением степени отмывки указанной влаги [уравнение (12)], а потери золота с кеками вследствие употребления для промывки растворов, содержащих золото, напротив, растут с увеличением степени отмывки маточной влаги [уравнение (13)].

Уравнение (14) позволяет рассчитать потери растворенного золота с кеками, если известна степень отмывки маточной влаги φ . Вытеснение маточной влаги в течение первого периода промывки характеризуется постоянной скоростью, а степень отмывки в зависимости от удельного расхода промывного раствора определяется соотношением:

$$\varphi_1 = K_0 \cdot n_1, \quad (15)$$

где K_0 — коэффициент, характеризующий полноту вытеснения маточной влаги промывным раствором;
 n_1 — удельный расход промывного раствора в течение первого периода промывки, отнесенный к количеству влаги, задержанной кеками.

Коэффициент вытеснения K_0 в течение первого периода промывки сохраняет постоянное значение. При ненарушенной структуре кеков $K_0 = 1,0$, а при сильно нарушенной (трещины, частичное сползание кеков) K_0 снижается до 0,60. В большинстве случаев при фильтрации с промывкой в промышленных условиях $K_0 = 0,80—0,90$.

В течение первого периода промывки удаляется из кеков свободная влага, и степень отмывки растворенного золота в этом периоде численно равна относительной величине свободной влажности кеков (P), выраженной в долях единицы или процентах от общей влажности, следовательно $\varphi = P$.

После окончания первого периода промывки вместо вытесненной маточной влаги кеками задерживается эквивалентное количество промывного раствора, которое смешивается с остатками этой влаги. Следующий период или стадию промывки можно также рассматривать как вытеснение свободной влаги кеков, т. е. предыдущей порции промывного раствора, смешанного с остатками маточной влаги. Механизм отмывки при дальнейшем продолжении промывки можно также рассматривать как процесс вытеснения свободной влаги кеков, т. е. предыдущей порции промывного раствора, смешанного с остатками маточной влаги. Величина степени отмывки маточной влаги в течение второй стадии, или кратность промывки, будет также равна относительной величине P , выраженной в долях единицы от количества оставшейся маточной влаги после первого периода промывки. Следовательно, если в течение первого периода или первой кратности промывки было вытеснено относительное количество маточной влаги, равное P , и осталось в кеках $(1-P)$ этой влаги, то степень отмывки маточной влаги в течение второй кратности промывки будет определяться следующим соотношением:

$$\varphi'_2 = P(1-P). \quad (16)$$

Общая степень отмывки маточной влаги при двукратном вытеснении свободной влаги будет равна сумме $\varphi_1 + \varphi'_2$ или:

$$\varphi_2 = P + P(1-P). \quad (17)$$

Аналогично можно рассматривать и третью кратность промывки кеков.

Общая степень отмывки маточной влаги при трехкратной промывке:

$$\varphi_3 = P + P(1 - P) + P(1 - P)^2, \quad (18)$$

при четырехкратной промывке:

$$\varphi_4 = P + P(1 - P) + P(1 - P)^2 + P(1 - P)^3 \quad (19)$$

и т. д.

Расход промывного раствора, выраженный в кубических метрах на 1 т твердого в кеках, для первой кратности промывки рассчитывается по формуле:

$$R_1 = \frac{P \cdot R_W}{K_0}, \quad (20)$$

при n -кратной промывке:

$$R_n = \frac{n \cdot P \cdot R_W}{K_0}. \quad (21)$$

На рис. 86 приведены кривые, построенные по данным полученных выше уравнений и позволяющие непосредственно определить степень отмывки при разных количествах свободной влаги в кеках.

Для расчета степени отмывки маточной влаги необходимо знать свободную влажность кеков P , которая вытесняется в течение первого периода промывки. Ниже приводятся величины этого вида влаги, выраженные в процентах от общей влажности для различных кеков, по данным работы промышленных фильтров.

1. Кварцевоглинистые кеки (80—90% — 74 μ) $P = 60—70$
2. Кварцевосульфидные кеки (75—90% — 74 μ):
 - а) слабо нарушенная структура $P = 65—75$
 - б) сильно нарушенная структура $P = 45—50$
3. Сульфидные кеки (75—90% — 74 μ) $P = 50—70$

На рис. 87 и 88 даны кривые, характеризующие влияние степени измельчения и извести на относительную величину свободной влажности кеков, которая вытесняется в течение первого периода промывки. Приведенные кривые показывают, что свободная влажность кеков снижается с повышением степени измельчения. Это снижение существенно для пирротиновых, пиритных и кварцевых кеков и менее заметно для кеков халькопирита.

Пример. Требуется определить степень отмывки растворенного золота при фильтрации кварцевоглинистой пульпы для следующих условий: ж : т в пульпе $R = 1,2 : 1$; влажность кеков 30% ($R_W = 0,43 : 1$); при промывке профильтровывается 0,9 м³ промывного раствора на 1 т твердого ($R_n = 0,9$); содержание золота в жидкой фазе пульпы $\alpha_0 = 2,0$ г/т, а в исходном промывном растворе $\alpha_1 = 0,1$ г/т.

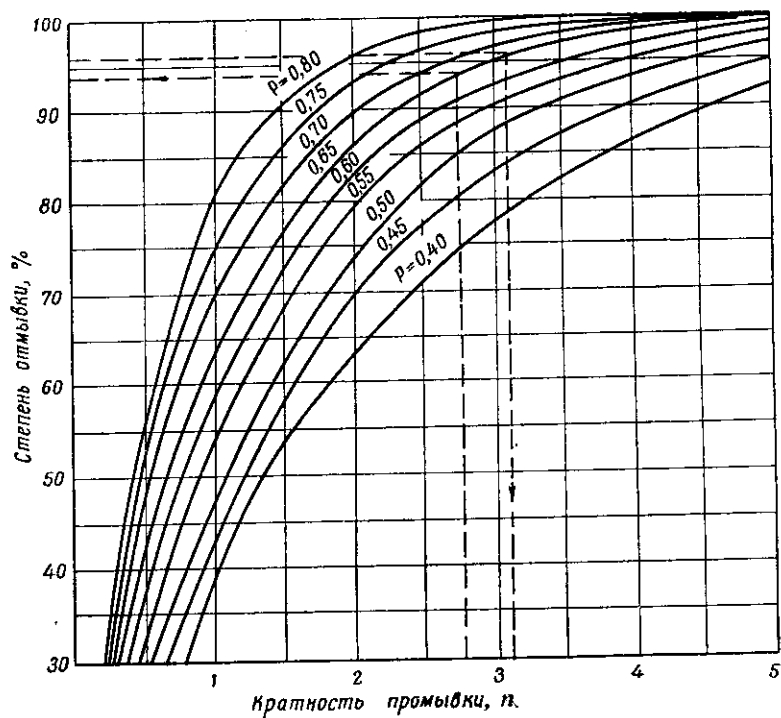
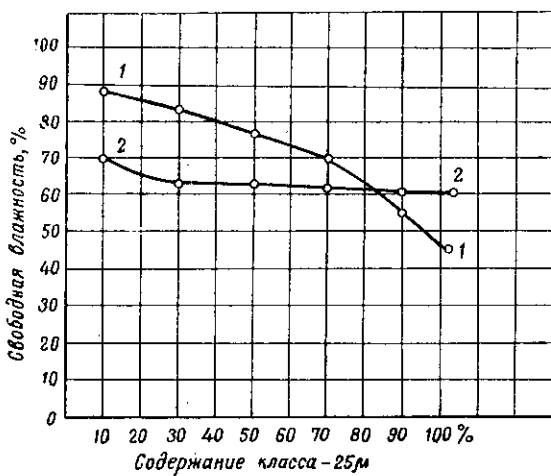


Рис. 86. Степень отмывки маточной влаги (ϕ) в зависимости от величины свободной влажности кеков (P) и кратности промывки (n)

Рис. 87. Влияние степени измельчения на относительную величину свободной влажности кеков (общая влажность принята за 100%):
1 — кварцевые кеки;
2 — кеки халькопирита



Среднюю величину свободной влажности кварцевоглинистых кеков можно принять равной 65% ($P = 0,65$), а коэффициент использования промывного раствора $K_0 = 0,85$. Определяем для данных условий кратность промывки:

$$n = \frac{K_0 \cdot P_{\text{п}}}{P \cdot R_W} = \frac{0,85 \cdot 0,90}{0,65 \cdot 0,43} = 2,72.$$

Степень отмывки маточной влаги для $n = 2,72$ находим непосредственно по графику (рис. 86) $\varphi = 94\%$. При промывке водой, не содержащей золота, степень отмывки золота также будет равна 94%. По условию промывной раствор, поступающий на промывку, содержит золота $\alpha_1 = 0,1$ г/т, следовательно, степень отмывки золота будет равна:

$$\varphi_0 = \varphi \left(1 - \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \right) = 94 \left(1 - \frac{0,1}{2,0} \right) = 89 \%$$

от количества золота, задержанного влагой кеков до промывки.

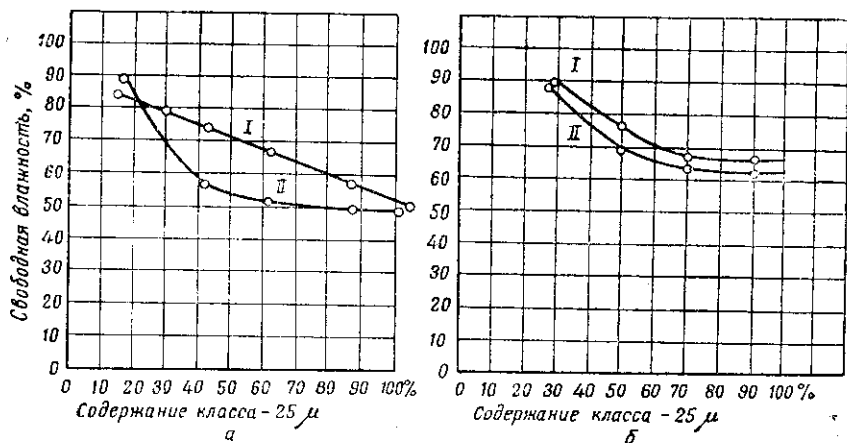


Рис. 88. Влияние степени измельчения и загрузки извести на относительное значение свободной влажности кеков:

а — пиритовые кеки: I — без CaO; II — в присутствии CaO (3 кг/т); б — пиритные кеки: I — без CaO; II — в присутствии CaO (2 кг/т)

Извлечение растворенного золота из пульпы, поступившей на фильтрацию:

$$\varphi'_0 = \frac{R - R_W (1 - \varphi)}{R} = \frac{1,2 - 0,43 (1,0 - 0,89)}{1,2} = 0,96 \text{ или } 96 \%$$

При промывке водой, не содержащей золота, извлечение растворенного золота из пульпы повышается до 97,8%.

Пользуясь графиком на рис. 86, можно решить и обратную задачу, т. е. определить расход промывной жидкости для достижения заданной степени отмывки растворенного золота или другого вещества. Например, при фильтрации рассмотренной выше кварцевоглинистой пульпы для достижения сте-

мени отмывки, равной 96%, потребуется осуществить кратность промывки $n = 3,1$, при этом нужно профильтровать промывной воды по формуле (21):

$$R_n = \frac{3,1 \cdot 0,65 \cdot 0,43}{0,85} = 1,0 \text{ м}^3 \text{ на } 1 \text{ т твердого в кеках.}$$

При фильтрации цианистых пульп на фильтрах непрерывного действия барабанного типа можно дать лишь ограниченную промывку кеков, а на дисковых фильтрах вообще почти нельзя осуществить промывки. В этом отношении преимущество остается за фильтрами периодического действия, например рамного типа, которые позволяют регулировать промывку в широких пределах. Однако эти фильтры имеют крупные эксплуатационные и другие недостатки, поэтому в большинстве случаев оказываются целесообразнее фильтры непрерывного действия за исключением фильтрации глинистых и других весьма трудно фильтруемых пульп.

Целесообразно устанавливать для цианистых пульп фильтры рамного типа при величине константы скорости фильтрации $K < 20\text{--}25 \text{ мм}^2/\text{мин}/\text{ат}$, когда при фильтрации в течение двух минут толщина наращиваемого слоя кеков не достигает 5—6 мм. При $K \geq 25\text{--}30 \text{ мм}^2/\text{мин}/\text{ат}$ удовлетворительно работают фильтры непрерывного действия (барабанные, дисковые) на пульпах, содержащих не ниже 45—50% твердого. Для этого типа фильтров имеет большое значение плотность пульпы, поступающей на фильтрацию.

Высокого извлечения растворенного золота из пульпы можно достигнуть при фильтрации на фильтрах непрерывного действия в два приема с промежуточной распульповкой кеков в обеззолоченном растворе.

Наблюдения за работой барабанных фильтров показывают, что если при фильтрации цианистых пульп получаются кеки, влажность которых не превышает 15%, то возможно получить высокую степень отмывки растворенного золота в один прием фильтрации (при условии правильного орошения кеков промывной жидкостью). При влажности кеков выше 18% требуется фильтрация в два приема с промежуточной распульповкой кеков. При влажности кеков 15—18% можно добиться удовлетворительной отмывки золота в один прием, если на фильтрацию поступает пульпа с невысоким содержанием золота в жидкой фазе (порядка 1,0 г/м³).

Выбор¹ типа фильтра зависит от содержания металла в растворе, от технологических условий работы и масштаба предприятия.

¹ Конструкции фильтров описаны в общих курсах обогащения руд, см. С. М. Ясюкович. Обогащение руд, Металлургиздат, 1953; С. И. Полькин. Обогащение руд, Металлургиздат, 1953; И. Н. Плаксин и Д. М. Юханов. Гидрометаллургия, Металлургиздат, 1949.

Наибольшей компактностью отличаются дисковые вакуум-фильтры с вертикальным расположением фильтрующих дисков. Но вследствие такого расположения промывка кека на фильтре затруднена. Для хорошей отмывки необходимо повторять фильтрацию после распульповывания промывной водой или промывным раствором кека, снятого с первого фильтра. На дисковых фильтрах в двух секциях одного агрегата можно фильтровать два различных продукта.

По равномерности образования кека первое место занимают барабанные вакуум-фильтры с внешней фильтрующей поверхностью. На этих фильтрах жидкость из кека отсасывается наиболее полно. Ткань барабанных фильтров защищена от износа проволокой, но это затрудняет смену ткани. Барабанные вакуум-фильтры позволяют лучше вести промывку, чем дисковые, но когда требуется длительная промывка на фильтре, однократная фильтрация на них недостаточна.

Рамные вакуум-фильтры периодического действия громоздки и нередко менее экономичны, чем непрерывно действующие. Для их обслуживания требуется большее количество рабочих, в то же время конструкция этих фильтров до того проста, что их можно построить на самом предприятии и легко приспособить к изменяющимся условиям работы. Для труднофильтруемых или для недостаточно сгущенных пульп фильтры со стационарными вертикальными вакуум-рамами наиболее удобны.

Фильтры, работающие под давлением, для больших объемов пульпы в большинстве случаев дают низкие технико-экономические показатели вследствие периодичности действия, необходимости тщательного обслуживания и значительных капитальных затрат. Однако для осветления растворов и фильтрации сравнительно небольшого количества ценного материала (шламов после осаждения металлов из раствора и т. п.) они оказываются весьма пригодными, как и нутч-фильтры.

Последовательное сочетание обезвоживающих аппаратов или секций применяют для более полной отмывки ценных растворенных веществ, а иногда — для экономии энергии. Известны два основных способа такого сочетания: 1) непрерывная декантация по системе противотока и 2) повторная фильтрация с промежуточной репульпацией кеков.

Метод непрерывной декантации по системе противотока широко применяется в современной гидрометаллургической практике при наличии достаточного количества воды для обработки руд, не содержащих значительных количеств глинистого коллоидного материала, трудно поддающегося сгущению.

Схема цепи аппаратов при непрерывной противоточной декантации представлена на рис. 89.

Пульпа после выщелачивания (А) последовательно поступает в четыре сгустителя, где она промывается: в четвертом — поступающей в него водой; в третьем — сливными водами из четвертого и цианистым раствором после осаждения; во втором — сливными водами из третьего и в первом — сливными водами из второго. При этом направление движения перекачиваемой пульпы прямо противоположно движению воды и промывного раствора (сливных вод). Сливные воды из первого сгустителя направляются в мельницы и классификаторы.

Данная схема применима при обработке руды, пульпы которой легко сгущается до $\eta : \tau = 1 : 1$ или до еще меньшего содержания влаги. Успешное осуществление этой схемы возможно, если не применяются крепкие растворы.

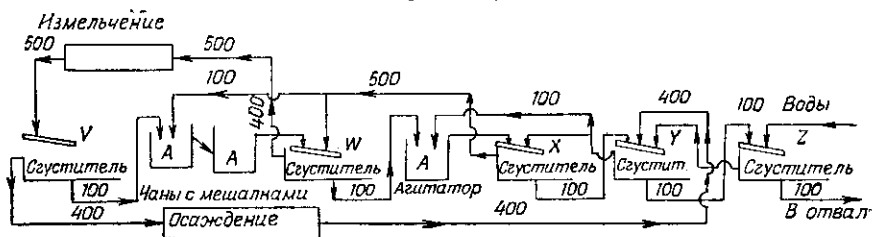


Рис. 89. Схема непрерывной противоточной декантации
(все цифры относятся к тоннам раствора)

Кроме разобранных схем расположения обезвреживающей аппаратуры, для непрерывной противоточной декантации применяются и другие схемы, если при обработке руд необходимо учитывать следующие факторы: 1) медленное растворение металла; 2) целесообразность добавочной перемены растворов (рис. 90); 3) употребление крепких растворов и 4) медленное отстаивание пульпы. В последнем случае применяют схему, по которой предусматривается фильтрация хвостов после третьего сгустителя.

Для правильной работы по системе противоточной декантации необходимы следующие два условия: достаточный объем раствора, поступающего на осаждение, и полное осаждение, в результате которого получают раствор, практически не содержащий осаждаемых металлов. При соблюдении этих условий можно получить вполне удовлетворительную отмывку извлекаемых компонентов от хвостов.

Отмывка реагента по этим схемам не дает удовлетворительных результатов, так как во всех процессах с уравновешенным балансом растворов количество вводимой промывной воды ограничивается тоннажем, рассчитанным из условий баланса раствора.

Если можно выщелачивать руды, применяя слабый раствор, то потеря реагента в хвостах будет незначительной. При выщелачивании руд относительно крепкими растворами часто оказывается целесообразным включить в схему фильтр для обезвоживания хвостов, выгружаемых в отвал из последнего сгустителя, или установить дополнительную ступень сгущения.

Балансовые подсчеты без учета количества адсорбированного металла показывают, что отмывка растворенного металла при противоточной декантации составляет 98,8—99,9%.

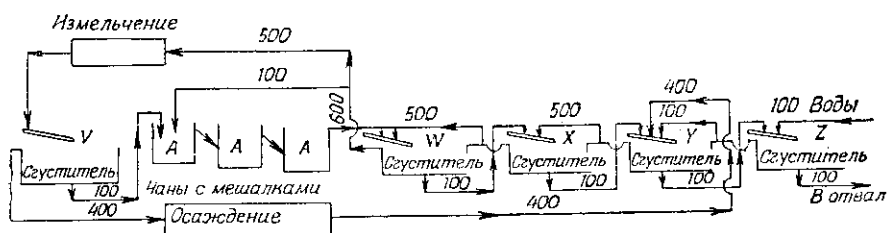


Рис. 90. Схема непрерывной противоточной декантации со сменой раствора перед последней стадией выщелачивания (все цифры относятся к тоннам раствора)

Пример расчета потерь извлекаемого металла и растворителя при непрерывной противоточной декантации.

Для расчета принято, что 75% извлекаемого металла растворяется во время измельчения в цианистом растворе и 25% — в течение других операций. Такое высокое соотношение можно принять для наиболее легко выщелачиваемых кварцевых золотых руд. Следует считать, что из серебряных руд при измельчении растворяется 15—20% извлекаемого серебра, а из золотой кварцевой руды с небольшим сульфидным оруденением — около 40% золота.

Для расчета приняты следующие условия: 1) расчет ведется на 100 т руды, измельчаемой в цианистом растворе; 2) выгрузка из каждого сгустителя содержит 50% влаги; 3) из 1 т обработанной руды растворяется 16 г золота; 4) 400 т раствора из сгустителя V осаждается до содержания 0,03 г/т; 5) выщелачивание пульпы производится при ж : т = 2 : 1.

Пусть V, W, X, Y и Z — содержание золота в г/т раствора, уходящего в виде сливных вод из соответствующих по обозначению сгустителей. Приравняв для каждого сгустителя количество входящего и выходящего металла, получаем следующую систему уравнений¹:

$$100V + 400V = 500W + 0,75 \cdot 16 \cdot 100;$$

$$100W + 600W = 500X + 100W + 25 \cdot 16 \cdot 100 + 100V;$$

$$100X + 500X = 100W = 500Y;$$

$$100Y + 500Y = 100Z + 100X + 400 \cdot 0,03;$$

$$100Z + 100Z = 100Y + 100.$$

¹ Последний член правой части пятого уравнения соответствует 100 т воды с содержанием золота 0 г/т.

Упрощая, получаем:

$$V = W + 2,4;$$

$$W = X + 1,28;$$

$$X = Y = 0,256;$$

$$Y = 0,2Z + 0,075;$$

$$2Z = Y.$$

Вычислением находим следующие значения для содержания золота в сливных водах сгустителей:

$$V = 4,0195 \text{ г}, W = 1,6193 \text{ г}, X = 0,3393 \text{ г}, Y = 0,0833 \text{ г}, Z = 0,0416 \text{ г}.$$

Количество золота, осажденного из 400 т раствора, составляет:

$$400 (4,0195 - 0,03) = 1595,8 \text{ г}.$$

Если в 1 т хвостов остается 0,0416 г золота, то со 100 т хвостов теряется 4,16 г.

Общее количество растворенного золота равно 1599,96 г, или, округленно, 1600 г.

В хвостах теряется неотмытого золота:

$$\frac{4 \cdot 16}{1599,96} \cdot 100\% = 0,3\%.$$

Отмыто растворенного золота 99,7%.

Для определения механических потерь цианида примем следующие исходные положения:

1) при вычислении не принимается во внимание химический расход цианида;

2) концентрация раствора по цианиду принимается равной 0,05%, т. е. содержание цианида на 1 т раствора 0,5 кг;

3) пусть V , W , X , Y и Z — концентрации цианистого натрия на 1 т раствора, втекающего в каждый сгуститель и вытекающего из него, в килограммах.

Приравнявая количество раствора, поступающего в каждый сгуститель и выходящего из него, получаем систему следующих пяти уравнений:

$$V = 0,5;$$

$$100W + 600W = 100W + 100V + 500X;$$

$$100X + 500X = 100W + 500Y;$$

$$100Y + 500Y = 100Z + 400V + 100X;$$

$$100Z + 100Z = 100Y + 100.$$

Упрощая, получаем:

$$V = 0,5;$$

$$6W = 5X + 0,5;$$

$$6X = W + 5Y;$$

$$6Y = Z + X + 2;$$

$$2Z = Y.$$

Вычислением находим следующие значения для содержания цианида в сливных растворах сгустителей, кг/т: $V = 0,5$; $W = 0,456$; $X = 0,447$; $Y = 0,445$; $Z = 0,222$.

Таким образом, механическая потеря цианистого натрия с раствором на 1 т руды составляет 0,222 кг.

Из приведенного расчета можно видеть, что потери неотмытого золота при непрерывной противоточной декантации невелики, в то время как потери цианида отнюдь не малы.

При непрерывной противоточной декантации требуется значительная площадь для установки сгустителей, поэтому такой метод распространен преимущественно в странах с теплым климатом. Кроме того, непрерывная противоточная декантация может быть выгодна на сезонных (летних) гидрометаллургических заводах.

С применением системы непрерывной противоточной декантации работали такие отечественные предприятия, как летние иловые заводы Минусинского комбината и комбината Южуралзолото.

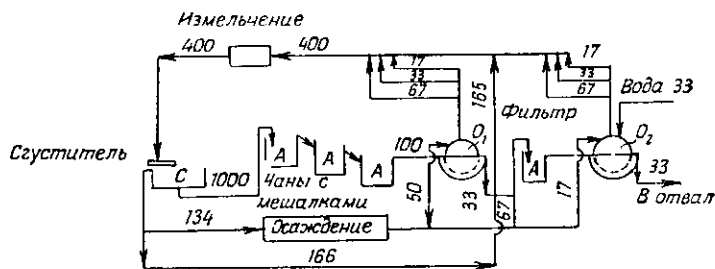


Рис. 91. Схема илового процесса с повторной фильтрацией при промежуточном перемешивании (все цифры относятся к тоннам раствора)

Применение многоярусного промывного сгустителя дало возможность повысить отмывку золота при цанировании на 0,5%. При промывке в многоярусном сгустителе на 25% сокращается стоимость обработки по сравнению с серией одноярусных сгустителей. Занимаемая площадь сокращается на 75%, а объем здания — на 50—60%. Кроме того, установочная мощность электродвигателей сокращается на 75%. Для районов с холодной зимой существенное значение имеет уменьшение излучающей поверхности здания на 40—45%.

Повторная фильтрация на непрерывно действующих вакуум-фильтрах с промежуточной репульпацией кеков весьма компактна и во многих случаях доказала свою целесообразность. В этой системе обезвоживание связано с весьма интенсивной промывкой, а иногда и с дополнительным растворением. Кроме того, выгружаемые хвосты с фильтров содержат значительно меньше влаги, чем нижний продукт из сгустителя. Это сокращает потери металла и реагента вследствие более совершенного обезвоживания.

Схема повторной фильтрации показана на рис. 91. Число последовательных операций фильтрации равно двум или более, в зависимости от свойств пульпы (характера пульпы, адсорбционной способности и т. д.). Аппаратура, требующаяся для повторной фильтрации, занимает значительно меньшую площадь, чем при непрерывной декантации по принципу противотока. Недостатком повторной фильтрации является большое число вакуум-фильтров и большой расход энергии на фильтрацию.

Эта система экономически эффективна при повышенном содержании металла в растворах, например при цианировании флотационных концентратов.

Осветление растворов

Растворы, получаемые после обезвоживания, перед поступлением в осадительные аппараты должны подвергаться осветлению.

Осветление в гидрометаллургии производят с целью получить растворы, практически лишенные взвешенных в них минеральных частиц, так как эти частицы, загрязняя поверхность металлического осадителя, даже при небольшом содержании в растворе могут значительно ухудшить процесс осаждения. Кроме того, минеральная муть, задерживающаяся в осадительных аппаратах, ухудшает качество получаемых осадков. Надо заметить, что очень трудно поддаются осветлению растворы, содержащие кремнезем и углекислый кальций в тонкодисперсной форме.

В качестве основных типов осветлителей нашли применение: 1) песковый фильтр; 2) сгуститель с песчаным фильтрующим дном; 3) чан с косо поставленной матерчатой перегородкой; 4) древесные стружки в первых отделениях экстракторов; 5) чан с вакуум-рамами; 6) мешочный фильтр и 7) фильтрпресс.

Песковый фильтр наиболее прост и распространен на предприятиях небольшого масштаба. Считают, что на 1 т осветляемого в сутки раствора требуется 0,2—0,3 м² поверхности пескового фильтра, т. е. 3—5 т/м².

Как показывает производственная практика, хороший состав песковой смеси для осветлителя может быть получен смешением речного песка с более мелким песком (20% речника и 80% классифицированного песка из отвала).

На современных предприятиях среднего и большого масштаба наиболее распространены осветлители с фильтровальными рамами. Типизированные размеры их приведены в табл. 23. Раствор через них просасывается под действием вакуума в 0,3—0,5 кг/см², чаны таких осветлителей деревянные или железные.

Для осветления растворов могут быть применены фильтрпрессы, наиболее удобен из них фильтр с автоматическим смывом осадка (рис. 92).

Таблица 23

Размеры рамных вакуум-осветлителей (Гипрозолото)

Число рам	Площадь фильтрации м ²	Производительность м ³ /сутки	Размеры рам мм	Размеры чана м		Вес металлических частей (без чана) кг
				диаметр	высота	
20	90	250	1500×1500	2,5	2	500
20	180	500	1500×3000	4	3	1400

Возможно также применение мешочного осветлителя, который еще достаточно не испытан на осветлении, но уже применяется для некоторых случаев фильтрации. Мешочный осветли-

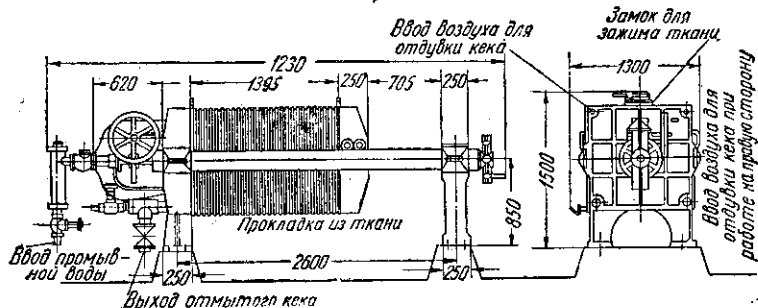


Рис. 92. Фильтр для осветления растворов перед осаждением с автоматическим смывом осадка с рам

тель состоит из ряда цилиндрических мешков, сшитых из фильтровальной ткани (150 × 1500 мм) и соединенных с рядом сборных труб, смонтированных на чане. В эти трубы под давлением 0,2—0,5 кг/см² поступает осветляемый раствор. Лучшие результаты очистки раствора от механических примесей могут быть достигнуты при фильтрации на цилиндрических фильтрах со свечами, работающими под давлением.

Глава VIII

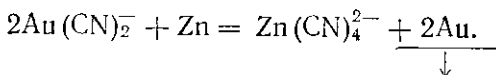
ОСАЖДЕНИЕ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА ИЗ ЦИАНИСТЫХ РАСТВОРОВ, РЕГЕНЕРАЦИЯ РАСТВОРОВ И ОБРАБОТКА ЦИАНИСТЫХ ОСАДКОВ

§ 33. Осаждение цинком

Осаждение металлов из растворов в цианистом процессе ведут металлическими и неметаллическими осадителями. Наиболее распространено осаждение металлическим цинком.

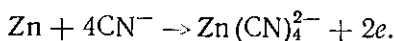
В практике цианистого процесса применяют цементацию металлическими осадителями (цинк и в некоторых случаях другие металлы, например алюминий для осаждения серебра) и адсорбцию древесным (полуактивированным) углем. Ранее для осаждения из цианистых растворов применяли электролиз и растворимые осадители (сернистый натрий — только для серебра).

Осаждение золота и серебра цинком основано на реакции:

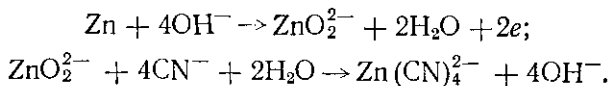


Осаждение золота и серебра из цианистых растворов по этой реакции в присутствии кислорода не было бы полным вследствие растворения осажденного металла при действии свободного цианида. При нормальном ведении процесса кислород достаточно полно удаляется из раствора вследствие растворения цинка под действием цианида и щелочи по следующим реакциям.

Растворение цинка в цианиде:

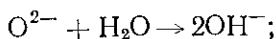
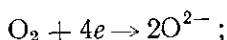


Растворение цинка в щелочи с последующим переходом¹ цинката в ион комплексной цианистой соли:

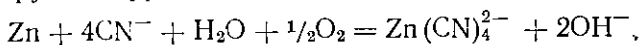


¹ Эта стадия не обязательна. Если концентрация цианида в растворе достаточно высока, то цинк сразу переходит в раствор за счет взаимодействия с цианидом, а не через цинкат. При щелочности цианистого раствора 0,02% CaO образуется только однозамещенный цинкат $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ или HZnO_2^- , а не ZnO_2^{2-} .

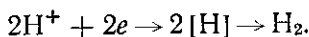
В присутствии растворенного кислорода избыток электронов расходуется на восстановление его с образованием гидроксид-иона:



Суммируя все уравнения, получаем:



Наряду с восстановлением кислорода происходит восстановление водорода, так как потенциалы восстановления водорода и тем более кислорода ниже, чем других катионов, содержащихся в растворе:



Обычно цинк освинцовывается уксуснокислой или азотнокислой солью свинца. Основной задачей освинцовывания является создание рыхлого свинцового осадка, который увеличивает катодную поверхность и способствует удалению водорода, пузырьки которого мешают соприкосновению осадителя с раствором.

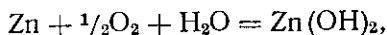
Восстановление происходит на катодных участках поверхности цинка или на рыхлой поверхности свинца.

Осаждение значительно ускоряется и происходит более полно, когда цинк находится в контакте с другим металлом, имеющим большую катодную поверхность, облегчающую деполяризацию и тем ускоряющую осаждение. Это легко доказать, сравнив осаждение двумя парами: пластинка цинка — пластинка свинца и пластинка цинка — губка осажденного свинца.

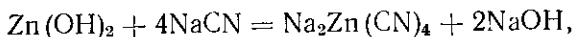
С повышением концентрации цианида в растворе начинает более интенсивно выделяться водород. Этим объясняется более быстрое и полное осаждение золота и серебра из крепких цианистых растворов. Влияние пониженной концентрации цианида на потенциал цинка в практике цианирования не сказывается вследствие того, что в настоящее время во всех случаях применяют освинцованный цинк. В более крепких растворах цинк энергично взаимодействует с цианидом и щелочью, что неизбежно приводит к повышению расхода реагентов и ухудшает технико-экономические показатели процесса. Наряду с этим, некоторое выделение водорода в результате реакций растворения до известного предела может иметь значение. Такое выделение водорода указывает на то, что весь кислород, вносимый в аппараты с растворами, полностью поглощен, значит растворение золота, а также окисление цинка в осадительных аппаратах невозможно. В современной практике цианирования этих осложнений избегают, удаляя кислород до осаждения цинком, и самый процесс

осаждения проводят в аппарате, не допускающем растворения кислорода во время контакта раствора с цинком. Это способствует полному осаждению золота и серебра и исключает окисление цинка, которое могло бы привести к образованию «белого» осадка.

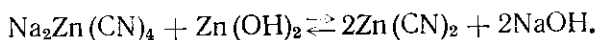
При окислении цинка образуется его гидрат окиси:



который при избытке цианида растворяется с образованием комплексной соли:



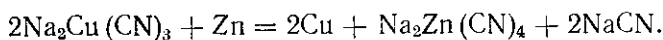
но в отсутствии достаточной концентрации цианида и щелочи комплексный цианид цинка разлагается с образованием нерастворимого цианида:



Гидрат окиси и цианид цинка являются главными составными частями белого осадка, образующегося в присутствии кислорода в растворах и при недостаточной концентрации цианида и щелочи. Кроме того, в этом осадке можно встретить нерастворимые железистосинеродистые соли и соединения свинца.

Скорость реакции осаждения зависит от температуры и понижается при температуре ниже 15°.

Содержание меди в цианистом растворе, подвергаемом осаждению цинком, вызывает переход цинка в раствор и осаждение пленки меди на поверхности цинка:



При значительном количестве меди образовавшаяся на поверхности цинка пленка может прекратить осаждение золота. Во избежание этого либо предварительно выщелачивают медь из обрабатываемой руды, либо непрерывно или периодически удаляют медь из раствора: 1) предварительным осаждением на поверхности неосвинцованной цинковой стружки; 2) регенерацией цианистого раствора.

При небольшом содержании меди в растворе освинцовывание цинка дает возможность избежать образования плотной пленки.

Ртуть из цианистого раствора осаждается цинком:



При этом ртуть делает цинковую стружку хрупкой.

Присутствие в растворе растворимых сульфидов вызывает образование пленок сульфидов цинка и свинца, которые, покрывая поверхность цинка, понижают его осаждающую способность.

Свинец, содержащийся в растворе (в весьма небольших количествах) в форме плюмбита, также осаждается на поверхности цинка. Некоторые вещества накапливаются при осаждении цинком из многих тысяч тонн цианистого раствора. Их удастся обнаружить в осадке, несмотря на ничтожное содержание в обрабатываемых рудах, ускользающее от анализа. Так, в осадке удается обнаружить никель и кобальт. При несильном загрязнении металлического цинка свинцом, железом, мышьяком и углеродом процесс осаждения не вызывает затруднений. Наоборот, некоторые из этих примесей могут усилить действие микроэлементов, возникающих на поверхности цинка.

Физико-химическая часть теории процессов цементации основана на представлении о короткозамкнутых гальванических элементах. Проводя расчет работы элементарных металлических пар, возникающих при цементации, как обычных гальванических элементов, можно выявить влияние электропроводности раствора на ход и кинетику цементации¹.

Для механизма явлений цементации весьма характерным является ряд напряжений в цианистых растворах. Термодинамические основы процесса цементации из цианистых растворов даны ниже.

Ряд напряжений металлов в цианистых растворах

Процесс	E_0'
$\text{Al} + 4\text{OH}^- - 3e = \text{Al}(\text{OH})_4^{2-}$	— 2,28
$\text{Fe} + 6\text{CN}^- - 2e = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	>— 1,5
$\text{Zn} + 4\text{CN}^- - 2e = \text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$	— 1,356
$\text{Cu} + 3\text{CN}^- - e = \text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$	— 1,150
$\text{Ni} + 4\text{CN}^- - 2e = \text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$	— 1,085
$\text{Cd} + 4\text{CN}^- - 2e = \text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$	— 0,946
$\text{Cu} + 2\text{CN}^- - e = \text{Cu}(\text{CN})_2^-$	— 0,8660
$\text{Pd} + 4\text{CN}^- - 2e = \text{Pd}(\text{CN})_4^{2-}$	— 0,71
$\text{Pt} + 4\text{CN}^- - 2e = \text{Pt}(\text{CN})_4^{2-}$	— 0,60
$\text{Au} + 2\text{CN}^- - e = \text{Au}(\text{CN})_2^-$	— 0,543
$\text{Ag} + 2\text{CN}^- - e = \text{Ag}(\text{CN})_2^-$	— 0,4277
$\text{Hg} + 4\text{CN}^- - 2e = \text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$	— 0,3725

Цементация вполне может протекать в диффузионной области, но иногда в первой стадии при значительных концентрациях осажденного металла она является электрохимическим процессом и рассчитывается по законам электролиза. Исследованием

¹ Н. Н. Севрюков. Сборник научных трудов, Минцветметзолото № 22, Metallurgizdat, 1952.

установлена¹ зависимость скорости осаждения от интенсивности перемешивания раствора и от температуры, указывающая на то, что при осаждении золота и серебра из цианистых растворов определяющим фактором является диффузия. Поэтому скорость осаждения при фильтрации через слой осадителя значительно выше, чем при перемешивании раствора с порошкообразным осадителем. Энергичное перемешивание раствора и в еще большей степени нагревание (до 40°) интенсифицирует осаждение.

Примеси, попадающие в цианистый раствор при обработке руд, содержащих медь, сернистые соединения, селен и другие, в ряде случаев приводят к образованию пленок на цинке. Вследствие этого нарушается контакт осадителя с раствором и изменяется потенциал осаждающего и осаждаемого металла (цинка и золота), а также сила тока в элементе цинк — золото.

Как указывалось ранее, действие растворенного кислорода зависит от концентрации его в растворе и от условий осуществления процесса². С повышением концентрации цианида условия осаждения улучшаются при одном и том же содержании кислорода, но усиливается растворение цинка. Небольшое содержание растворенного кислорода в пределах до 1 мг/л не только не мешает осаждению, а даже улучшает процесс. Очевидно, процесс протекает одновременно при молекулярно-газовой и кислородной деполяризации. Весь растворенный кислород в пределах до 1 мг/л полностью восстанавливается и не может вызвать заметного окисления цинка. Присутствие в растворе свыше 1 мг/л кислорода вредно отражается на осаждении, увеличивая количество окисленного цинка как перешедшего в осадок, так и в раствор. Ввиду этого обескислороживание цианистого раствора перед осаждением цинком нужно доводить до остаточного содержания кислорода 0,5—1,0 мг/л.

Имеется два способа осаждения цинком: осаждение цинковой стружкой в экстракторах³ и цинковой пылью с предварительным обескислороживанием раствора. Второй, как более совершенный, получил в настоящее время широкое распространение.

Осаждение цинковой стружкой введено в практику цианистого процесса после взятия в 1888 г. второго патента Мак Арту-

¹ И. Н. Плаксин, Н. А. Суворовская, О. К. Будникова. Известия АН СССР, ОТН, 1948, № 1. И. Н. Плаксин, Н. А. Суворовская. Известия АН СССР, ОТН, 1949, № 3.

² И. Н. Плаксин и О. К. Будникова. Известия АН СССР, ОТН, 1951, № 2.

³ Этот способ только иногда объединяют с предварительным обескислороживанием раствора, См. Гамильтон, Руководство по цианированию золотых и серебряных руд, ГОНТИ, 1932, стр. 154; Dorr, a. Bosqui Cyanidation a. Concentration of Gold a. Silver Ores. N. Y. 2 nd. Ed 1950; стр. 197,

ром и братьями Форрест. До первых опытов осаждения золота цинковой пылью (1894 г.) и электролизом (1893 г.) осаждение цинковой стружкой являлось единственным методом. В настоящее время осаждение цинковой стружкой применяется на предприятиях малого масштаба и на давно построенных предприятиях. Этот метод (по опыту Рэнда) иногда еще служит для осаждения цианида и золота из растворов весьма низкой концентрации.

Наряду с этим для обычных слабых растворов (около 0,03% NaCN) лучшие результаты дает осаждение освинцованной цинковой пылью. При реконструкции и расширении предприятий встречались случаи, когда осаждение стружкой оставляли для более крепких растворов (перколяции), а осаждение пылью — для более слабых (илового сектора).

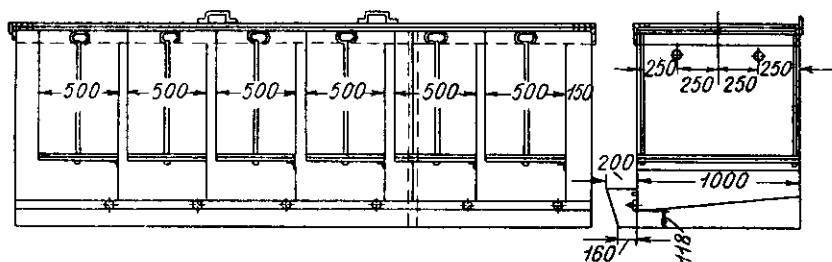


Рис. 93. Железный экстрактор для осаждения цинковой стружкой

Осаждение цинковой стружкой производится в цементаторах — деревянных или железных ящиках, называемых в производстве «экстракторами». Наиболее распространенные типы цементаторов показаны на рис. 93 и 94. Это — длинные невысокие ящики четырехугольного сечения, внутри которых поставлен ряд поперечных перегородок; часть этих перегородок доходит до дна, но не доходит до верха; часть — доходит до верха, но не касается дна экстрактора. Экстракторы имеют 5—6, а иногда до 10 отделений.

Вследствие перегородок и небольшого уклона экстрактора раствор движется зигзагообразно непрерывной медленной струей через всю массу стружек, положенных в отделениях экстрактора на вынимающиеся железные сетки с отверстиями 1,4—3,5 мм. Сетки натянуты на четырехугольные деревянные или железные рамы. При извлечении стружки из экстрактора сетки поднимаются для сполоска или замены.

Наиболее удобны железные экстракторы, нередко сдвоенные по длине, с самостоятельной подачей раствора в каждую часть. Длина такого экстрактора 3,5—7 м, ширина 0,45—1,0 м и

глубина 0,75—0,9 м; объем одного отделения составляет около 0,2 м³, уклон по длине около 8%.

Толщина перегородок деревянного экстрактора 20 мм, ширина промежутков между отделениями 100 мм; пространство между дном и сеткой, на которую укладываются стружки, 350 мм, а расстояние от верхнего края экстрактора до уровня стружек — 80—150 мм. В каждое отделение загружается 0,23—0,28 м³

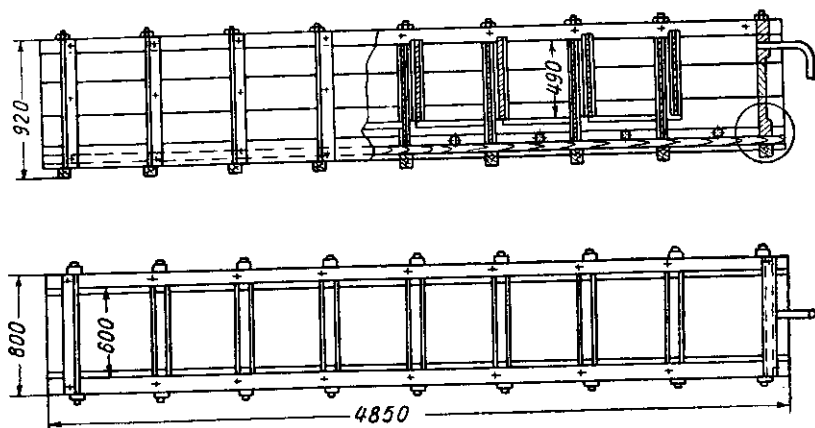


Рис. 94. Деревянный экстрактор для осаждения цинковой стружки

стружки, что составляет 2,7—3,9 кг. Типизированные размеры экстракторов представлены в табл. 24.

Таблица 24

Типизированные размеры экстракторов

Количество отделений	Размер отделения мм	Общий объем стружки м ³	Производительность м ³ /сутки	Вес кг	Габариты, мм		
					ширина	длина	высота
6	900×400×540	1,0	25	655	1000	3000	1000
6	1000×500×675	2,0	50	920	1200	3600	1250

Некоторая часть переизмельчившейся цинковой стружки проваливается в подрешетное пространство, поэтому выгодно увеличить пространство под ложным дном головных отделений, в которых накапливается значительное количество осадка и переизмельчившейся стружки.

При расчете размеров экстрактора полезный объем его находят по количеству проходящих через экстрактор растворов, а поперечное сечение прибора определяют, исходя из допустимой скорости протекания раствора. Объем экстрактора обычно рассчитывают так, чтобы наполненное цинком пространство (полезный объем экстрактора) составляло $0,031 \text{ м}^3$ на 1 т осаждаемого раствора в сутки. Практически удельный полезный объем в 2—4 раза меньше указанной величины.

Обычно скорость раствора в экстракторах около $0,16 \text{ м/мин}$. При этом площадь на 1 т раствора в сутки составляет $0,0041 \text{ м}^2$ и выше, а длина столба цинковой стружки в экстракторе 2,7 м; пористость цинковой стружки 97—98%.

Экстрактор американских и южноафриканских заводов обычно имеет пять рабочих отделений, а в конце — одно запасное.

Чем тоньше цинковая стружка, тем эффективнее ее действие при соприкосновении с раствором, но очень тонкая стружка легко ломается, что повышает ее расход. Для осаждения обычно применяют стружку толщиной $0,02—0,04 \text{ мм}$ и шириной $1—3 \text{ мм}$.

1 м^3 мелких стружек весит 96—112 кг. Более грубая стружка, употребляемая при осаждении серебра, весит до 225 кг/м^3 . Стружка должна иметь чистую, неокисленную поверхность. Обычно стружку готовят на золотоизвлекательном заводе obtачиванием дискового цинка на токарном станке.

В последнее время стружку обычно изготавливают отливкой цинка на поверхность железного цилиндра, охлаждаемого изнутри водой (рис. 95).

Уход за экстракторами состоит в периодическом промывании цинковой стружки раствором, для чего ее встряхивают в экстракторе. Золотые осадки при этом отделяются от стружки, проходят через сетку и собираются на дне экстрактора. Измельченную стружку заменяют новой; еще годную стружку, но находившуюся долгое время в употреблении, перекадывают в первые отделения. Таким образом, раствор с наиболее низким содержанием золота соприкасается со свежей стружкой, обладающей наибольшей осадительной способностью. При каждом перекадывании стружки, как и при начальной загрузке, необходимо следить, чтобы она укладывалась ровным слоем. Следует тщательно заполнять углы отделений, чтобы в них не остались пустоты, по которым могут пройти растворы, не соприкасаясь в достаточной мере с поверхностью цинка. Встряхивание и перекадывание стружки рабочие производят в резиновых перчатках.

Экстракторы споласкивают один раз в месяц, а при высоком содержании золота или значительном выделении белых осадков — два раза в месяц. Осажденное золото находится как на

поверхности стружки, так и в пространстве под сеткой, поддерживающей стружку, где оно накапливается в виде шлама на наклонном дне экстрактора. Дно экстрактора наклонено в сторону боковой стенки, внизу которой проходит желоб. В желоб выпускают шламы через отверстия в стенке, закрываемые деревянными пробками.

Перед началом сполоска прекращают подачу растворов и промывают экстракторы водой. После удаления цианистого раствора вынимают сетки с цинковой стружкой и последнюю загружают в промывочный барабан. Количество этой (оборотной)

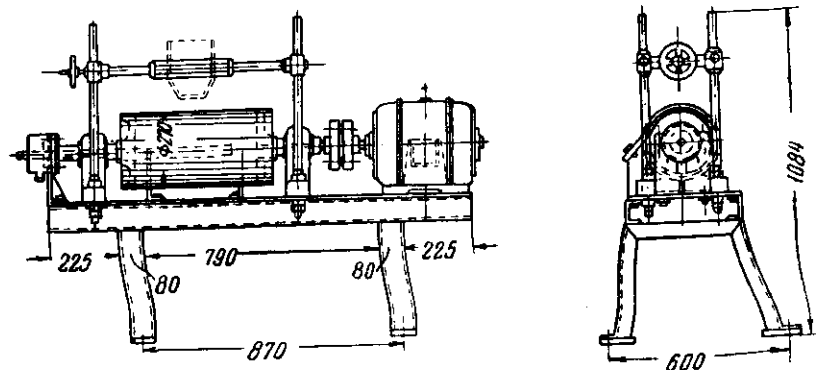


Рис. 95. Цинколитейный станок

стружки составляет около 25—30% от общего количества стружки, загружаемой для осаждения. Снятый осадок и цинковая мелочь поступают для обезвреживания на фильтр или в холщовые мешки, натянутые на деревянных рамах. При большом масштабе производства для этой цели устанавливают фильтрпрессы. На 1 т руды расходуется 80—150 г цинка; на 1 м³ раствора — 70—100 т; на 1 кг золота — 4—12 кг.

Осаждение цинковой стружкой имеет следующие недостатки: 1) большой расход цинка; 2) наличие условий, способствующих образованию белого осадка; 3) значительное загрязнение осадка, усложняющее дальнейшую обработку его; 4) неблагоприятные условия для предварительного обескислороживания растворов; 5) значительная площадь занимаемого помещения; 6) неполное использование золота вследствие того, что часть его возвращается в экстракторы с 25—30% крупного цинка; 7) необходимость приготовления на месте цинковой стружки.

Однако этот метод продолжает применяться в производстве из-за простоты изготовления экстракторов на любом предприятии, а также из-за простоты и небольшого объема технического обслуживания процесса осаждения.

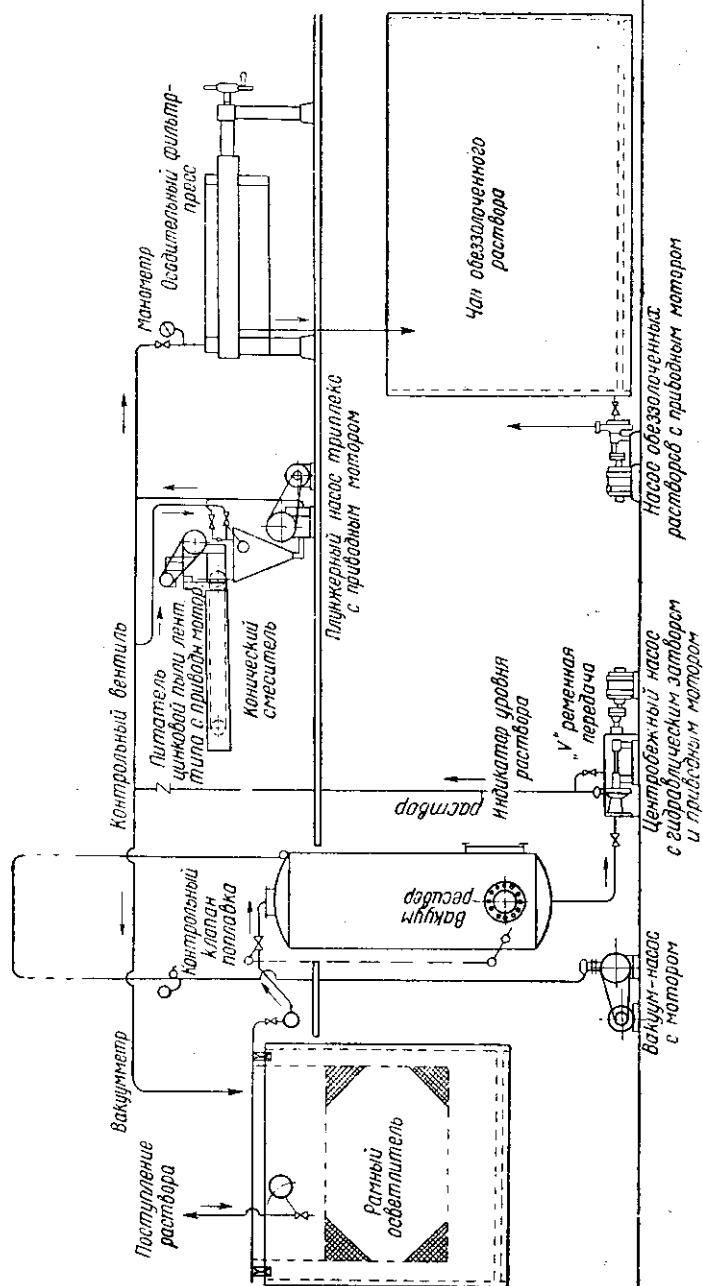


Рис. 96. Схема осаждения цинковой пылью с применением фильтр-пресса

На ряде предприятий осаждение цинковой стружкой дополняется предварительным обескислороживанием растворов (пропуском их через вакуум-ресивер).

Осаждение цинковой пылью с предварительным обескислороживанием растворов производится перемешиванием ее с цианистым раствором и последующей фильтрацией осадка на фильтр-прессе (рис. 96), на рамном вакуум-фильтре (рис. 97) или же в мешочном фильтре.

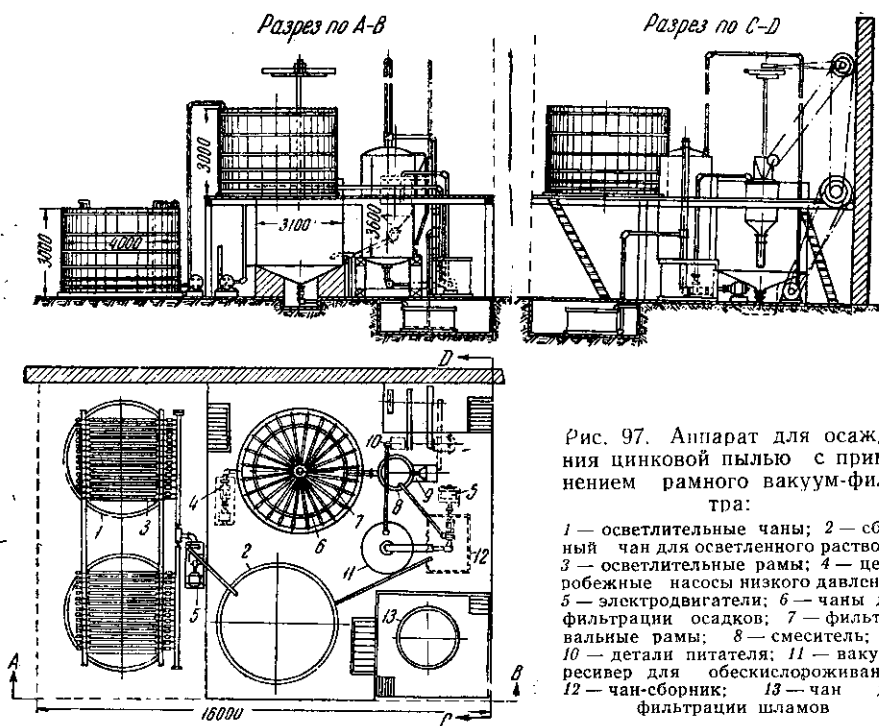


Рис. 97. Аппарат для осаждения цинковой пылью с применением рамного вакуум-фильтра:

- 1 — осветлительные чаны; 2 — сборный чан для осветленного раствора; 3 — осветлительные рамы; 4 — центробежные насосы низкого давления; 5 — электродвигатели; 6 — чаны для фильтрации осадков; 7 — фильтровальные рамы; 8 — смеситель; 9 — 10 — детали питателя; 11 — вакуум-ресивер для обескислороживания; 12 — чан-сборник; 13 — чан для фильтрации шламов

Первоначально цинковую пыль добавляли через известные промежутки времени в конус, через который проходил золотосодержащий цианистый раствор, а затем вместе с последним подавали на фильтр-пресс, на рамах которого собирался осадок, состоящий из цементированных металлов, избытка цинка и продуктов его окисления. Затем цинковую пыль стали смешивать с частью раствора, образуя таким образом суспензию, перемешиваемую с остальным раствором. Раствор с суспензией насосом закачивался в фильтр-пресс. В настоящее время на всех крупных предприятиях, применяющих цианистый процесс, цинковая

пыль непрерывно подается в движущийся золотосодержащий раствор различного вида питателями: ленточным, шнековым или барабанным.

Из всех способов фильтрации осадков наилучшим следует признать фильтрацию на фильтр-прессах, которые дают возможность наиболее тщательно собирать осадок; фильтр-пресс для собирания осадка при суточной производительности в 2 кг золота занимает площадь размером $4,6 \times 4,3$ м. На 1 т раствора в сутки потребная площадь рамного фильтр-пресса должна быть не менее $0,1$ м². Для успешной фильтрации цианистых осадков на фильтр-прессе рекомендуют добавлять инфузорную землю или цеолит в количестве около 8% от веса осадка.

Треугольные плиты осадительного фильтр-пресса покрывают двумя слоями ткани, причем легкую киперную ткань помещают ближе к раме. Эта ткань является как бы подкладкой для второго слоя ткани — грубой бумажной парусины, которая покрывает первый слой.

На предприятиях Советского Союза распространены стандартные установки на 1200 м³/сутки; вместо фильтр-прессов с треугольными рамами на этих установках применены вакуум-рамы, расположенные радиально в круглых чанах и погруженные в раствор. В центре чана между радиальными рамами установлена широкая труба, по оси которой проходит вал мешалки. Перемешивание раствора для поддержания осадка и цинковой пыли во взвешенном состоянии производят пропеллерной мешалкой, расположенной у дна чана, ниже фильтровальных рам. Другая мешалка, имеющая вид чугунного лопастного колеса, установлена на том же валу немного выше половины высоты фильтровальных рам. Над верхним уровнем рам находится слой спокойного раствора, чтобы уменьшить поглощение кислорода из воздуха. Для сохранения верхней спокойной зоны раствора над верхним краем рамы установлен дефлектор в виде круглого слегка выпуклого щитка.

Радиально расположенные рамы при помощи патрубков и отрезков гибких шлангов присоединены к кольцевому трубопроводу, а кольцевой трубопровод — к центробежному насосу. Для усиления подсоса в дополнение к центробежному насосу используются трубки, соединяющими первую ступень центробежного насоса с верхней частью вакуум-ресивера. Этими трубками используются также для заполнения центробежного насоса при пуске. Для удобства удаления осадка дно чана сделано коническим и на уровне нижней точки его вставлена выводная труба, закрываемая специальным вентилем.

Мешочные фильтры стали применять позже двух других типов рассмотренных фильтров. В настоящее время они употребляются в ряде аппаратов новой конструкции. Мешочные фильтры

удобны для установок средней и малой производительности (на 250—500 м³/сутки). Смесь раствора с осадком и избытком цинковой пыли по трубе подается к ряду ответвляющихся от нее патрубков, на которые при помощи кольцевых устройств надеты мешки из фильтровальной ткани, находящиеся внутри чана, заполненного цианистым раствором. Раствор, смешанный с цинковой пылью, нагнетается внутрь мешка. На каждом патрубке обычно подвешены два мешка: один вложен в другой. Мешочные фильтры работают при небольшом положительном давлении, не превышающем 0,6 кг/см². Производительность этих фильтров, отнесенная к единице поверхности, не выше, чем других фильтров.

При перерыве в работе или внезапной остановке контрольный вентиль на трубе, подводящей к фильтру раствор с осадком, автоматически закрывается. Это избавляет от обратного засоса раствора с осадком, от смятия и разрыва мешков.

В последнее время получило широкое распространение обескислороживание растворов перед осаждением цинковой пылью в вакуум-ресивере, а в некоторых случаях — перед осаждением цинковыми стружками. В ресивере раствор подвергается распылению; после прохождения через этот аппарат в растворе остается только 0,5—1 мг/л кислорода.

В комбинации с осаждением цинковыми стружками в экстракторах этот процесс применяется значительно реже. Золото-содержащие растворы после прохождения через осветлительный чан поступают в чан-сборник осветленного раствора, а из него самотеком в чан-сборник для последующего обескислороживания в вакуум-ресивере (рис. 98). Трубки для осветленного раствора присоединены к вершине вакуум-ресивера. Ресивер через влагоуловитель соединен с сухим вакуум-насосом, который создает разрежение около 700—725 мм рт. ст. В верхней части ресивера установлены решетки из деревянных брусков. Попадая на эти решетки, раствор разбивается на мелкие капли, что способствует быстрому выделению (деаэрации) растворенных газов под действием разрежения. Для регулирования подачи раствора в деаэратор в нижней части его имеется поплавков, связанный с клапаном в питающей трубе. Поступление раствора в ресивер автоматически регулируется так, что в ресивере поддерживается более или менее постоянный уровень раствора на высоте около 600 мм над дном. Для регулирования уровня раствора в ресивере установлен бак цилиндрической формы, подвешенный на цепи к одному плечу рычага и уравновешенный с другой стороны рычага противовесом. Бак, плавающий в растворе, может опускаться или подниматься, так как в него или из него (в зависимости от уровня раствора в ресивере) по гибким трубам, соединяющим бак с ресивером, перетекает раствор.

Обескислороженный раствор из ресивера перекачивается центробежным насосом, установленным в резервуаре с цианистым раствором, чтобы избежать засасывания воздуха через его сальники, а также потерь золотосодержащего раствора.

В более новых аппаратах между ресивером и затопленным насосом установлена воронка для введения в раствор суспензии цинковой пыли. В устройствах более старой конструкции

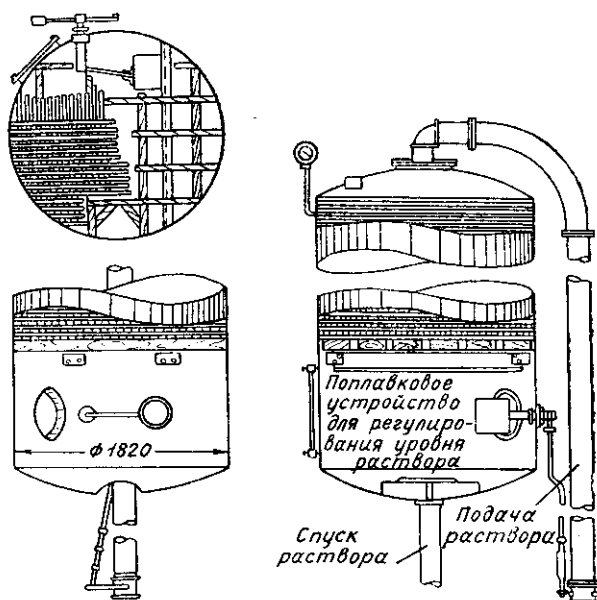


Рис. 98. Вакуум-ресивер

обескислороженный раствор закачивается насосом в чан-смеситель, подача раствора в который регулируется при помощи поплавка автоматическим клапаном. Цинковая пыль в чан-смеситель подается ленточным или шнековым питателем. Смесь раствора с цинковой пылью из чана-смесителя или из воронки подается по трубопроводу в осадительный чан.

Для сполоска аппарата раствор, остающийся в осадительном чане, отфильтровывают насколько возможно, после чего останавливают насос, питатель цинковой пылью и мешалки и оставляют раствор для отстаивания в осадительном чане. Осветленный раствор перекачивается в запасный чан. Для съема осадка с рам последние разъединяют у кольцевого трубопровода и поднимают талью, затем с них снимают чехлы и заменяют чистыми. Наверху рамы край чехла плотно складывают конвертом и прижимают к раме планкой. Основную часть осадка с чехлов счищают,

а оставшуюся на них смывают при стирке. Внутреннюю поверхность чана обмывают, затем осадок, накопившийся на дне чана, подают насосом в другой чан с фильтрующим дном, где производится его обезвоживание. Иногда фильтрующие рамы при каждом сполоске не поднимают, а лишь смывают осадок.

При пуске в действие осадительного аппарата после сполоска опускают рамы, устанавливая их в соответствующем положении, присоединяют к кольцевому трубопроводу и несколько раз пропускают обеззолоченный раствор, пока на рамах не наберется слой цинковой пыли, после этого присоединяют осветлительный фильтр и дают в первое время повышенное количество цинковой пыли.

Для хорошего осаждения большое значение имеет просачивание раствора через слой осадка на поверхности фильтра. Длительное перемешивание с цинковой пылью не даст той полноты осаждения, какая получается при просачивании через слой пыли.

Для более быстрого накопления слоя осадка после пуска аппарата в действие количество подаваемой пыли увеличивают на 50% и выше. Нормирование количества цинковой пыли, подаваемой при осаждении, производится в соответствии с качеством ее, зависящим от состава и ситового анализа.

Присутствие в составе пыли окиси цинка и крупных частиц снижает качество осадителя. Пыль хорошего качества должна содержать 95—97% металлического цинка. Надо заметить, что цинковая пыль легко окисляется, и вследствие этого содержание в ней металлического цинка падает иногда до 85%. Так, например, цинковая пыль, применявшаяся на одной золотоизвлекательной фабрике, имела следующий состав: 87,67% Zn ; 11,40% ZnO ; 0,07% $ZnSO_4$. Цинковая пыль, являющаяся отходом металлургического производства (пущера), также употребляется для осаждения и обычно содержит 5—10% окиси цинка, а также свинец и кадмий. Примесь свинца, который нередко содержится в составе пыли в количестве около 1%, способствует более быстрому осаждению золота из раствора (в пределах до 2%). Примесь кадмия в пыли не имеет существенного значения для процесса цементации.

Для транспортирования цинковой пыли необходимо употреблять герметически закрывающуюся тару. Запас пыли должен храниться в сухом помещении в плотно закрывающихся сосудах. Ввиду легкой окисляемости цинковой пыли к ней нельзя близко подносить огонь.

Технические условия на цинковую пыль, выработанные в 1925 г. в США, предусматривают содержание в ней 97% фракции, меньше 40 μ . Гранулометрический состав цинковой пыли весьма неточно определяется рассеиванием на ситах вследствие неодинакового размера отверстий последних и сбивания отдель-

ных частичек в комки. Значительно лучшие результаты могут быть получены седиментометрическим анализом в четыреххлористом углеороде.

Расход цинковой пыли зависит от состава и ситового анализа ее, а также от условий работы аппаратов. Средний расход высококачественной цинковой пыли при цианировании кварцевых руд составляет 23 г/т руды, или около 16 г/м³ раствора. При цианировании флотационных концентратов и при высоком содержании золота в растворах расход пыли составляет 42 г/т концентрата. Цинковая пыль более низкого качества при цианировании кварцевых руд расходуется в пределах 40—50 г/м³ раствора. Для богатых растворов и при извлечении серебра расход цинковой пыли возрастает до 100—300 г/м³ раствора.

С целью улучшения осадительной способности цинковой пыли ее освинцовывают. Для этого над сосудом, где заготавливается суспензия цинковой пыли в цианистом растворе, устанавливают капельный питатель раствора азотнокислого или уксуснокислого свинца, которого берут до 10% от веса цинка.

Концентрация щелочи в растворе не должна быть выше 0,03% CaO, так как более высокая концентрация способствует удержанию в растворе части свинца. Хорошие результаты осаждения пылью получаются при низких концентрациях вплоть до 0,014% KCN и 0,018% CaO.

Введение вакуум-процесса позволило: 1) снизить расход цинковой пыли на 30—50%; 2) устранить образование белого осадка; 3) снизить расход цианида; 4) достигнуть весьма удачного конструктивного объединения обескислороживания растворов с осаждением.

Преимуществами осаждения цинковой пылью являются: компактность, быстрый и удобный сполоск, полная реализация осажденного металла, низкий расход цинка, невысокая стоимость осаждения и обработки осадка.

Типовые размеры и характеристика аппаратов для обескислороживания и осаждения цинковой пылью приведены в табл. 25.

§ 34. Другие методы осаждения из цианистых растворов

Осаждение алюминиевой пылью применяется при извлечении серебра цианированием. Ввиду трудности смачивания алюминиевой пыли и длительности реакции к обычным аппаратам, которые употребляются для обескислороживания растворов при осаждении цинковой пылью, добавляют два небольших чана для удлинения контакта осадителя с раствором. При осаждении алюминиевой пылью получают объемистый пористый осадок темно-коричневого цвета. Он содержит до 85% благородных металлов и после плавки с флюсами дает довольно высокопробный

Таблица 25

**Типизированные установки для осаждения цинковой пылью
с обескислороживанием (по Гипрозолото)**

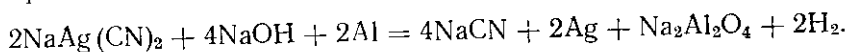
Характеристика установки	Номер установки			
	1	2	3	4
Производительность $\text{м}^3/\text{сутки}$	250	500	1200	2400
Тип установки	Мешочные одинарные	Мешочные двойные	Рамные одинарные	Рамные двойные
Осветлитель:				
число рам	20	40	32	64
размер рам, мм	1500×1500	1500×1500	1500×3000	1500×3000
общая площадь, м^2	90	180	306	612
число чанов	1	2	2	4
размеры чана, м	1,8×1,8× ×2,15*	1,8×1,8× ×2,15*	4×3,0	4×3,0
объем чана, м^3	5,5	2 по 5,5	2 по 30	4 по 30
Вакуум-ресивер:				
размеры, мм	550×3000	550×3000	1800×3600**	1800×3600**
сечение, м^2	0,195	0,195	2,5	2,5
объем, м^3	0,58	0,58	9	9
Смеситель:				
размеры, мм	500×750	500×750	1000×1300	1000×1300
объем, м^3	0,05	0,05	0,3	2×0,3
Осадительный фильтр:				
тип	Мешочный	Мешочный	Рамный	Рамный
число мешков или рам	48	96	24	48
размер, мм	130×1500	130×1500	1200×1940	1200×1940
Общая площадь, м^2	29	58	100	200
число чанов	1	2	1	2
размер чанов, м	1,5×1,5× ×1,2*	1,5×1,5× ×1,2*	3,1×3,125	3,1×3,125
объем чана, м^3	4	4	16	16
Насосы центробежные:				
число	1	1	3	5
размер, мм	37	50	75	4 насоса по 75 и 1 насос 100
Общая потребная мощность, кВт	6	9	22	35
Общий вес металла (без вакуум-насоса, моторов и труб), кг	2500	4200	7500	13200
Потребная площадь, м^2	50	80	200	350
Потребная кубатура, м^3	250	400	1600	2900

* Прямоугольные.

** Следует заметить, что в стандартной установке производительностью 2400 $\text{м}^3/\text{сутки}$ запроектирован такой же ресивер, как и в установке производительностью 1200 $\text{м}^3/\text{сутки}$. Это не может обеспечить достаточное обескислороживание при большой производительности установки.

слиток. Частным случаем применения алюминиевой пыли является осаждение серебра при обработке комплексных кобальто-мышьяково-серебряных руд.

Осаждение алюминиевой пылью некоторое время применяли при извлечении серебра цианированием ввиду добавочной регенерации цианида:



Регенерация цианида при обработке серебряных руд, содержащих сотни граммов серебра на 1 т, имеет экономическое значение.

Для растворов, содержащих только золото, осаждение алюминиевой пылью не дает удовлетворительных результатов. Полное осаждение золота достигается из растворов, содержащих 60 г/т серебра и выше. Во избежание вредного влияния извести (осаждается нерастворимый алюминат кальция) растворы перед осаждением обрабатывают содой.

Осаждение золота и серебра углем и модификациями углерода, встречающимися в рудах, составляло предмет изучения многих исследователей, стремившихся ввести в технику цианирования новый процесс осаждения и парализовать вредное действие графита и сажистого углерода в процессе цианирования руд. Осадок благородных металлов, образующийся на угле, неметаллический.

Осаждение металлов из цианистых растворов углем состоит в адсорбции. Замедление адсорбции с течением времени, по-видимому, зависит от наличия в угле трудно доступных пор. Измельчение угля в пределах до 50 μ улучшает осаждение.

При адсорбции углем цианистого комплекса связь комплекса с адсорбентом, по данным последних¹ работ, чисто электростатическая. Спектр циана в твердой соли $\text{KAu}(\text{CN})_2$, в растворе иона $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, а также и в адсорбированном состоянии одинаковый. Одновременно происходит избирательная адсорбция катиона кальция, в результате которой щелочной металл остается в растворе в виде бикарбоната, а кальций адсорбируется в большей степени, чем щелочной металл. Изучение условий извлечения металлов, адсорбированных углем, показало, что адсорбированное золото целиком извлекается десорбцией сернистым натрием, но серебро этим путем не извлекается. Десорбция увеличивается с повышением температуры и концентрации раствора. Другим реактивом, производящим избирательную десорбцию, является азотнокислая ртуть, которая переводит в раствор адсорбированное серебро, но не извлекает золото.

¹ Journal of Chemical Physics, 1954, т. 22, № 6, стр. 965.

Как и следовало ожидать, амальгамация не извлекает металлы, адсорбированные в виде комплексных солей. Щелочи извлекают в раствор адсорбированную соль более эффективно, чем кислоты. Длительный контакт и повышение температуры в большинстве случаев увеличивают извлечение адсорбированных металлов.

Хотя кипящая вода и извлекает часть адсорбированных металлов, но для достаточного извлечения требуется многократная промывка (как это следует на основании изотерм адсорбции). Значительно лучше извлекаются адсорбированные цианистые соли золота и серебра горячими цианистыми растворами, при этом концентрация раствора не имеет большого значения. Наилучшим способом снятия адсорбированного золота и серебра с угля является десорбция 80%-ным или чистым аммиаком¹ под давлением.

В растворе концентрированного или безводного аммиака образуются хорошо растворимые непрочные смешанные аммиачноцианистые соединения золота и серебра. Адсорбированные на активированном угле комплексные анионы золота и серебра могут быть десорбированы с углем в раствор. Непрочные аммиачноцианистые соединения разрушаются при испарении растворителя с образованием исходных солей.

При максимальной адсорбции углем должны получиться как предел насыщения угольные осадки с 23% золота или с 17% серебра². Между тем экспериментальные работы по осаждению золота и серебра углем из цианистого раствора дают несравненно более низкие значения для адсорбционной способности угля в отношении золота и серебра. Высокосортный сосновый уголь дает угольный осадок, содержащий свыше 60 кг/т золота и около 30 кг/т серебра. По данным экспериментальных работ, адсорбцией золота из цианистых растворов можно получить продукт, содержащий 20—25 кг/т золота. Только активированный уголь обладает высокой адсорбционной способностью, но и он не дает достаточно богатого осадка, поэтому разработан метод десорбции аммиаком под давлением. Уголь возвращается в процесс, а из аммиачного раствора после снижения давления и испарения аммиака выделяется соль золота или из малого объема раствора цинковой пылью осаждается металлическое золото.

Проведенная в ИОНХ Академии наук СССР работа позволила продолжить дальнейшее развитие метода снятия жидким аммиаком адсорбированных на угле цианидов золота и серебра.

Этот метод состоит из следующих операций:

¹ Десорбцию 80%-ным аммиаком начали применять в США (например, в Голден и Сайкл).

² См. Д. Гросс, В. Скотт. Осаждение золота и серебра из цианистых растворов древесным углем. Металлургиздат, 1938, стр. 19.

1) отмывки адсорбированных на угле цианидов жидким аммиаком при обычной температуре под давлением, равным упругости паров аммиака (6—8 ат);

2) испарения аммиака из полученных золото- и серебросодержащих аммиачных растворов при обычной температуре; паробразный аммиак сжижается посредством компрессии и вновь используется для отмывки угля;

3) выпаривания концентрированных золото-серебряных растворов и прокаливания сухих солей до получения смеси металлических золота и серебра.

Этот метод может иметь следующие преимущества перед применяющимся в настоящее время способом осаждения металлическими осадителями: а) осаждение благородных металлов может производиться непосредственно из пульп, благодаря чему устраняются дорогие и громоздкие операции сгущения и фильтрации пульп; б) устраняется почти безвозвратное расходование цинка и свинца; в) окончательный продукт — золото-серебряный остаток — может быть получен в гораздо более чистом состоянии, чем цианистые шламы при осаждении цинком.

Угольные осадительные установки обычно перерабатывают раствор низкой концентрации из хвостовых разрезов и прудков. Растворы смешивают с угольным порошком в сборнике, в который по желобу подают воду из разреза и вручную загружают измельченный древесный уголь. Древесный уголь подготавливают дополнительным прокаливанием в печи докрасна и мокрым измельчением до 0,15—0,1 мм.

На рис. 99 приведена схема угольной установки. Древесный уголь подвергается мокрому измельчению в шаровой мельнице до получения весьма тонкого шлама, полученную смесь раствора с углем перемешивают в течение 5 мин. и подают для фильтрации на рамный вакуум-фильтр, фильтрующим материалом которого являются кокосовые маты. Влажный угольный осадок загружают в жаровни для озоления древесного угля и получения небольшого количества золотосодержащего осадка. Перед загрузкой угольного осадка на дно жаровни насыпают куски раскаленного угля, который вместе с угольным осадком медленно сгорает. Получаемая зола содержит около 14 кг/т золота.

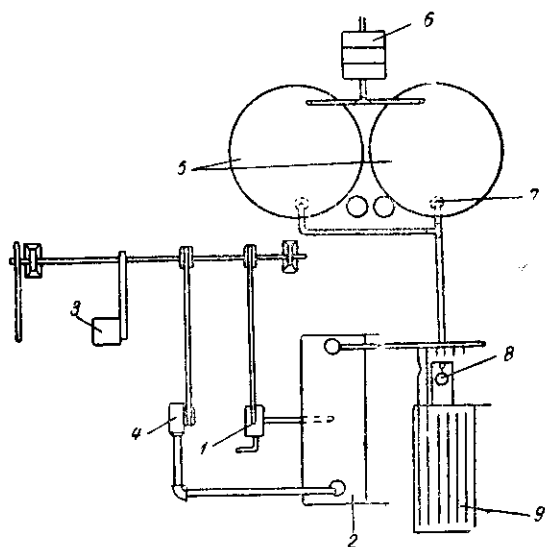
Такие установки применяются при цианировании руд с высоким содержанием золота и значительным количеством сульфидных и окисленных минералов сурьмы, а также минерала крокоита $PbCrO_4$. Осаждение древесным углем широко применяется на флотационных фабриках, где золото переходит в раствор под действием цианидов. В частности, употребление цианистого натрия (250 г/т) для депрессии пирита и арсенопирита при селективной флотации стибнита, вызывающее растворение золота, сделало целесообразным применение угля для устранения по-

терь металла. Перед удалением раствора с фабрики золото из него осаждают древесным углем. То же производят при флотации свинцово-цинковых руд с депрессией цинковой обманки цианидом.

Новым направлением научных исследований осаждения металлов при гидрометаллургическом извлечении является разработка методов непосредственного осаждения металлов из пульпы.

Рис. 99. Установка для осаждения углем:

1 — центробежный насос; 2 — вакуум-ресивер; 3 — шаровая мельница для измельчения древесного угля; 4 — сухой вакуум-насос; 5 — два чана для смешивания раствора с углем; 6 — осветлитель; 7 — конусы для загрузки древесноугольного порошка; 8 — коробка с клапаном для регулирования уровня раствора в фильтре; 9 — фильтровальный чан с вакуум-рамами



Для этого может быть применена цементация металлическим осадителем или адсорбция углем. Принципиальным отличием способов непосредственного осаждения от других является отделение осажденного металла от пульпы флотацией.

В последнее время в гидрометаллургии получает распространение метод осаждения металлов из растворов и из пульпы (бессфильтрационный метод) с применением ионообменных смол (ионитов), особенно — анионитов¹.

Новым направлением является применение ионообменных смол (ионитов) для осаждения золота из цианистых растворов и из пульпы. Применение ионообменных смол осуществлено на опытном заводе в Южной Родезии, а также и в США для извлечения золота, серебра и редких металлов.

¹ Сборник «Теория и практика применения ионообменных материалов». АН СССР, 1955; М. С. Гирдасов, И. Н. П'лаксин, Изв. Выш. Шк. Цветная металлургия, 1958, № 3; J. Dasher, A. Gaudin, R. Macdonald, Journal of Metals, 1957, т. 9, № 1, стр. 185.

В лаборатории Химического института в Теддингтоне изучено¹ поведение золота, серебра и их спутников при адсорбции из цианистого раствора смолой «Амберлайт IRA-400» и последующем элюировании (отмывке). Сорбированные металлы удаляются со смолы довольно дешевым растворителем — смесью метилового спирта с 18% по объему соляной кислоты уд. веса 1,18; еще эффективнее более дорогой растворитель — смесь ацетона с соляной кислотой.

Комплексный цианид серебра отмывается аналогично золоту, если нагрузка серебра в смоле не превышает 0,5 мг-экв/г. Удержание последних малых количеств золота и серебра зависит от значения поперечной связи смол. В последнее время установлена также возможность достаточно селективной адсорбции золота и серебра из обычных заводских цианистых растворов. Для этого производится селективная адсорбция слабоосновными ионообменными смолами. Селективность смол по отношению к золоту и серебру, по-видимому, зависит от присутствия в их составе радикалов $N(CH_3)_2$ и отсутствия сильных основных групп. Эта особенность первоначально замечена на смолах, уже производимых промышленностью.

Лабораторные работы показали возможность производства смол с более селективными свойствами.

Металл хорошо смывается водным раствором роданистого аммония, из которого золото осаждается электролизом при низкой разности потенциалов. Это видоизменение элюирования выгодно по селективности действия, кроме того, не нужен органический растворитель.

В Советском Союзе процесс извлечения золота ионитами из щелочных цианистых растворов изучен М. С. Гирдасовым под руководством И. Н. Плаксина. Из числа многих изученных ионообменных смол различных типов наилучшей способностью сорбировать золото из щелочных цианистых растворов с высокой степенью селективности обладает анионит марки АН-18.

Синтез этого анионита основан на получении сополимера полистирола с дивинилбензолом с последующей обработкой сополимера хлорметиловым эфиром, а затем — диметиланилином.

Функциональными в структуре данного анионита являются группы замещенного триметиламина — $N \begin{smallmatrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{smallmatrix}$, которые обуславливают селективность действия анионита вследствие того, что в данном случае процесс ионообменной сорбции сопровождается комплексообразованием.

Анионит АН-18 в виде сферических зерен светлокорицевого цвета механически весьма прочен и химически устойчив.

¹ Chemistry Research. Depart. Scientif. a Industr. Research, London, 1954; 25—26, 1955, 31; 1956, 31. Применено в Родезии.

Емкость анионита по золоту составляет от 5 до 19% от веса анионита.

Изучение влияния ряда факторов на сорбцию смолы показало, что наилучшие результаты извлечения золота достигаются, если анионит в исходном состоянии заряжен ионами гидроксила; крупность зерен ионита оказывает сильное влияние на скорость процесса, но емкость ионита от влияния этого фактора не зависит; желательная крупность зерен составляет 0,5—1,5 мм; повышение температуры ускоряет ионообменную сорбцию; желательно повышение температуры до 20°. Извлечение золота из цианистых растворов данным ионитом не изменяется в пределах pH раствора от 7 до 13 при колебании концентрации свободного цианида (0,01—0,005% NaCN). При изменении содержания золота в исходном растворе от 2 до 10 г/м³ извлечение не изменяется. Абсолютное количество извлекаемого золота в единицу времени пропорционально содержанию золота в исходном растворе. На сорбцию золота смолы не влияют ионы хлора, сульфата, сульфита, тиосульфита, сульфида, карбоната; заметно снижают сорбцию золота ионы роданида. Извлечение золота возможно как из осветленных растворов, так и из растворов, входящих в состав пульпы (в пределах до 40% твердого в пульпе); таким образом, смолы могут быть применены для бесфильтрационного извлечения золота из раствора, содержащегося в пульпе, что особенно важно для переработки руд с низким содержанием золота. Анионит может быть использован многократно; золото из ионита успешно элюируется малым объемом ацетона или роданистого аммония, при этом ионит полностью регенерируется и возвращается в процесс осаждения металла из раствора.

Осаждение из пульпы бесфильтрационным методом может производиться как смолами, так и гранулированным углем. Из пульпы эти гранулированные материалы выделяются на сетке или в классификаторе с восходящей струей. Иногда ионообменные смолы подвешивают в корзинках в чаны, содержащие пульпу.

§ 35. Переработка цианистых осадков (шламов)

Осадки или шламы, получающиеся после осаждения золота из цианистых растворов, подвергаются дальнейшей переработке на центральном заводе или на золотоизвлекательном предприятии, но переработка осадков на центральных заводах может быть организована в большем масштабе, чем на золотоизвлекательных предприятиях, и, следовательно, на более высоком техническом уровне.

Осадок и цинковая мелочь, полученные в результате сполоска, поступают сначала для обезвоживания на фильтр или на

холст, натянутый на деревянных рамах, а затем подсушиваются, после чего направляются в дальнейшую обработку.

Выбор методов переработки цианистых осадков определяется составом осадков, условиями и масштабом производства; их можно классифицировать по следующим схемам:

1. Непосредственная плавка в тиглях с флюсами без предварительной обработки (применяется довольно редко для обработки весьма чистых осадков).

2. Отгонка или окисление цинка при прокаливании в печи и последующая плавка золотых остатков в тиглях с флюсами (почти не применяется из-за потерь золота вследствие его летучести в присутствии цинка).

3. Обработка разбавленной серной кислотой с промывкой водой, сушка и последующая плавка с флюсами в тиглях. Этот метод наиболее распространен для небольших предприятий; на предприятиях со значительной производительностью обработку осадков по этому методу также применяют, но плавку ведут на поду отражательной печи. Иногда цинк и другие примеси обрабатывают не серной кислотой, а кислым сернокислым натрием.

4. Обработка соляной кислотой, дающая возможность полнее удалить примеси, чем при предварительной обработке серной кислотой. Другие операции те же, что и в предыдущем методе. Соляной кислотой обрабатывается мелкая фракция цианистого осадка, а серной — отдельно искрошившаяся цинковая стружка с прилипшим к ней осадком.

5. Обработка осадков серной кислотой, восстановительная плавка на поду отражательной печи с последующим купелированием полученного веркблея на поду купеляционной печи. В некоторых случаях весьма чистые осадки непосредственно загружаются в свинцовую ванну купеляционной печи.

6. Плавка осадков (после обработки серной кислотой или без обработки), брикетированных с глетом, в шахтной печи и купелирование веркблея.

7. Обработка осадков 30%-ной соляной кислотой с последующей обработкой крепкой серной кислотой. Отдельно производится обработка сульфатов для выделения серебра и хлоридов с выделением свинца.

8. Обработка осадков с высоким содержанием меди раствором серной кислоты и аммиачной селитры (или сульфата окиси железа) для удаления меди и цинка перед дальнейшей обработкой (плавкой).

В настоящее время с введением осаждения золота и серебра цинковой пылью с обескислороживанием растворов, дающих чистые осадки, методы обработки по схемам 5 и 6 с плавкой на веркблеях употребляются редко из-за повышенных потерь через пылеобразование и улетучивание. В связи с этим крупные пред-

приятия, производящие обработку цианистых осадков с высоким содержанием благородных металлов, обычно производят эти операции по схеме 3 с плавкой на поду отражательной печи, а предприятия меньшего масштаба — по схеме 3 с плавкой в тиглях. В более редких случаях осадки обрабатывают по схеме 7.

Свинцовая плавка иногда дополняет обычную плавку с флюсами; первая предназначена для обработки отходов второй (шлаков, соров, выломов и других продуктов).

Шламы, получаемые после осаждения цинковой пылью, представляют сложную неоднородную механическую смесь благородных металлов, избытка цинковой пыли, примесей и некоторых неблагородных металлов и сравнительно небольшого количества окислов и цианидов; содержание золота и серебра в них находится в пределах 20—50% (см. табл. 26). В шламах из экстракторов содержится значительно большее количество окислов и сульфатов металлов, кремнезема, глинозема, извести и металлического цинка; содержание благородных металлов в них чаще находится в пределах 5—15%, содержание цинка в среднем составляет 30%.

Обработку цианистых осадков разбавленной серной кислотой обычно ведут в деревянных чанах с мешалками, приводимыми в действие от электродвигателя. Иногда содержимое чана перемешивается воздухом от компрессора через трубы, немного не достигающие до дна чана.

Для обработки кислотой устанавливают два или большее число растворительных чанов, в которые загружают влажный шлам и понемногу заливают раствор серной кислоты. В практике Рэнда шлам понемногу добавляют к раствору кислоты¹, при этом происходят довольно бурные реакции растворения и чан должен быть достаточно глубок для предотвращения потерь с поднимающейся пеной. При весьма бурном растворении добавляют холодную воду. Выделяющиеся газы содержат такие ядовитые вещества, как арсин AsH_3 , синильную кислоту и др.

По окончании растворения чан доливают водой и дают отстояться в течение нескольких часов. После этого осветленную жидкость удаляют сифоном, осадок переводят в чаны для промывки, два раза промывают горячей водой, промывные воды сливают или перекачивают насосом. Сливные воды необходимо пропускать через фильтр-пресс во избежание потери шлама во взвешенном состоянии.

Если образуется значительное количество белого осадка, то его необходимо поддерживать во взмученном состоянии, не допуская слипания в куски, и применять длительное (до 12 час.) растворение в горячей кислоте, взятой в избытке.

¹ До исчезновения кислой реакции по метилоранжу.

Таблица 26

Содержание основных компонентов в цианистых осадках
до и после обработки серной кислотой, %

Компоненты	Цианистые осадки		
	до обработки серной кислотой	после обра- ботки серной кислотой	прокаленные
1-й пример			
Золото	19,30	52,00	51,00
Серебро	1,88	4,58	4,55
Свинец	8,74	24,23	23,61
Медь	0,47	1,49	1,43
Цинк	48,17	4,32	3,24
Железо	0,10	0,20	0,20
Никель	0,05	0,12	0,15
Кальций	2,63	—	—
Сера сульфидная	4,19	2,63	—
Сера сульфатная	Следы	8,75	13,27
Кремнезем	0,90	1,36	1,86
Органические вещества	2,64	—	—
Не определенное анализом	10,93	0,32	0,69
2-й пример			
Золото	17,78	25,76	24,08
Серебро	1,50	2,37	2,19
Свинец	26,64	40,34	37,98
Медь	0,79	1,39	1,23
Цинк	21,97	6,80	5,83
Железо	0,17	0,28	0,29
Никель	0,10	0,18	0,15
Кальций	2,12	1,78	1,50
Сера сульфидная	5,90	6,37	0,22
Сера сульфатная	0,50	3,92	23,00
Кремнезем	4,00	5,06	4,06
Органические вещества	2,60	2,90	—
Цианиды, CO ₂ и др.	16,13	2,85	—
Свинец сернокислый	—	—	55,6
Свинец сернистый	30,8	46,0	—
Цинк сернистый	5,4	3,6	—
Цинк сернокислый	—	6,4	9,4
Белый осадок	33,0	—	—
Цинк металлический	1,7	—	—

Растворы после обработки шламов частично возвращаются как оборотные, а частично используются для регенерации цинка. Для выполнения последней операции возможны два пути: кристаллизация сернокислого цинка из отработанных растворов и обработка раствора содой. В последнем случае получают карбонат цинка, который при прокаливании превращают в окись цинка и направляют для дальнейшего использования.

После промывки осадка насколько возможно полнее удаляют сифоном раствор, переводят осадок в фильтр-пресс, на вакуум-фильтр или на холщевые мешки-фильтры. Осадок в фильтр-прессе подсушивают горячим воздухом или паром, после чего направляют на прокаливание или непосредственно в плавку.

При относительно небольшом количестве чанов применяют загрузку новой порции осадков в чан, в котором перед этим была обработана предшествующая порция. Такой прием не может быть признан целесообразным, так как в том же объеме пульпы будет содержаться повышенное количество твердого, вследствие чего увеличится вязкость и возможность потерь в результате вскипания и разбрызгивания.

Чтобы получить довольно чистый осадок, нужно принять специальные меры по предупреждению кристаллизации водной соли сернокислого цинка $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$.

Полное удаление сернокислого цинка и других сульфатов горячей водой имеет весьма большое значение, так как в их присутствии при последующей плавке может образоваться штейн, а в присутствии значительного количества цинка могут образоваться соединения типа шпинелей, вызывающие тугоплавкость шлака. Поэтому при обработке цианистых осадков стремятся получить достаточно разбавленный раствор. Раствор перемешивают и в некоторых случаях подогревают паром. Расположение аппаратуры для обработки серной кислотой показано на рис. 100. Если чаны сделаны из дерева, то внутри они должны быть выложены свинцом. Обычно чаны имеют диаметр 2—3 м и высоту 1,5—1,8 м. Сверху они закрываются колпаками или плотными плоскими крышками, присоединенными к вертикальной вытяжной трубе и имеющими плотно закрываемые загрузочные отверстия.

Колпаки снабжены кольцевым гидравлическим газонепроницаемым затвором. Для обеспечения безопасности работающих у растворительных чанов площадь их люков должна быть не больше $0,1 \text{ м}^2$; скорость отсоса воздуха через люки не должна быть менее 1 м/сек . Обработку цианистых шламов нужно вести в изолированном помещении с хорошей искусственной вентиляцией (6—8 объемов воздуха в час).

Цинк с наибольшей скоростью растворяется в 16%-ном растворе кислоты. В практике обработки концентрация серной кис-

лоты обычно находится в пределах 10—15%. Теоретически для растворения 1 вес. ч. цинка требуется 1,5 вес. ч. серной кислоты, практически же расход значительно выше; по данным работающих предприятий, он составляет 1,0—1,75 кг на 1 кг осадка. Обычно за норму расхода серной кислоты (уд. вес 1,84) принимают (с учетом остаточной концентрации кислоты в отработанном растворе) 1,25 кг на 1 кг цианистого осадка. Количество промывной воды по весу после выщелачивания берут в 12 раз больше веса шламов.

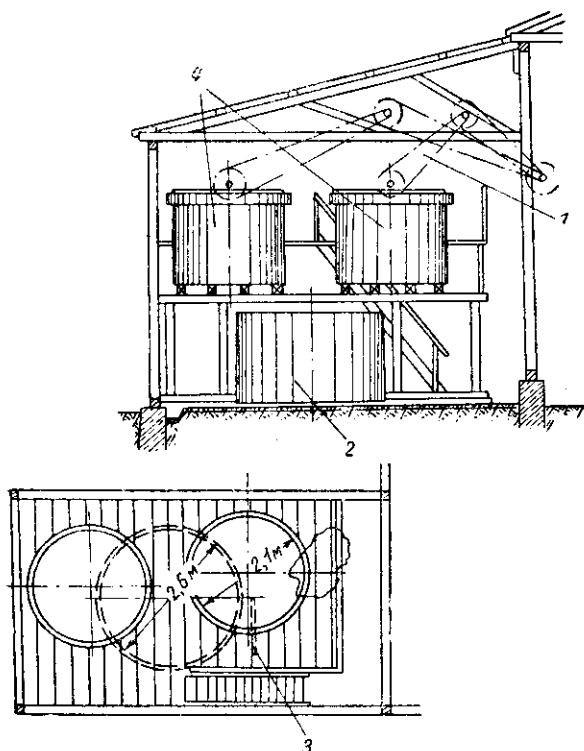


Рис. 100. Установка для обработки осадков серной кислотой:

1 — привод мешалки; 2 — чан для промывки; 3 — декантационная труба; 4 — чан для растворения цинка

Обычно растворение осадка длится около 3 час., отстаивание шлама иногда продолжается также около 3 час., но в некоторых случаях и дольше. Длительность выщелачивания и промывки водой зависит от загрязнения осадка; так, при значительном загрязнении белым осадком длительность выщелачивания достигает 12 час. В среднем оно продолжается 6 час.

Потери золота с промывными водами после обработки кислотой достигают 0,84 г/т раствора. Наличие золота в декантируемых растворах, не пропускавшихся через контрольный фильтр-пресс, приводит к довольно высоким потерям. Золото в этих растворах присутствует не в растворенном, а во взвешенном состоянии. Снижению потерь золота в растворах способствует слабоякислая (а не нейтральная) реакция растворов, а также разбавление растворов водой перед отстаиванием, что предотвращает кристаллизацию растворенных солей и понижает удельный вес растворов.

В случае нарушения правил техники безопасности при работе у растворительных чанов могут быть случаи отравления, чаще всего арсином, возможно также отравление синильной кислотой. Несчастный случай может произойти вследствие плохой промывки осадка перед растворением его в кислоте. Во избежание отравления необходимо оборудовать хорошую вытяжку, обеспечить бесперебойную работу вентиляторов, плотно закрывать чан крышкой, соблюдать особые предосторожности при внутренней очистке чана. Прежде чем очищать чан после опорожнения, следует удостовериться в полном удалении из него ядовитых газов.

Рассмотренный метод обработки шламов разбавленными кислотами наиболее распространен в настоящее время. На золотоизвлекательных предприятиях шламы обычно обрабатывают кислотой, после чего отсылают их для плавки на центральную установку.

Для обработки цианистых осадков с высоким содержанием меди метод выщелачивания изменяют. Рядом исследований и практикой некоторых золотоизвлекательных заводов установлено, что удаление меди из цианистых осадков гидрометаллургическим путем более эффективно, чем пирометаллургическим (обжигом и плавкой), и сопровождается меньшими потерями благородных металлов. Хорошие результаты дает обработка осадков водным раствором серной кислоты и азотнокислого аммония¹. Данный способ позволяет не только уменьшить содержание цинка и меди ниже 7% (условие кондиции), но и получить обработанный шлам с меньшим содержанием загрязнений. Принципиальная схема² для обработки медьсодержащего цианистого осадка включает предварительную обработку в серной кислоте с декантацией первого сернокислотного раствора (выщелачивание преимущественно цинка), дальнейшую обработку смесью серной кислоты с другими растворителями (выщелачивание преимущественно меди), отмывку и осаждение се-

¹ Х. А. Курумчин. Сборник материалов по технической информации, Главзолото, 1950, вып. 14.

² И. Н. Плаксин и Х. А. Курумчин. Там же, 1956, вып. 46.

ребра поваренной солью. Золото в этом процессе обычно в раствор не переходит. Если оно содержится в растворе в виде комплексного цианида, осаждение его из кислого раствора ведут цементацией металлическим железом по методу, предложенному Плаксиным и Суворовской.

В производственных условиях растворение меди интенсифицируется подогревом рабочих растворов, увеличением числа оборотов мешалки и продуванием воздуха; уменьшение при этом концентрации азотнокислого аммония ниже 30 г/л и серной кислоты ниже 142 г/л ввиду уменьшения скорости растворения меди нецелесообразно. Другой аналогичный метод¹ состоит в обработке осадка раствором серной кислоты и сульфата окиси железа с последующей цементацией меди из раствора металлическим железом.

Обжиг и плавка осадков

Плавке осадков, обработанных кислотой, обычно предшествует обжиг или прокаливание.

Прокаливают и обжигают осадок в муфельных печах. На рис. 101 показана одна из конструкций этих печей.

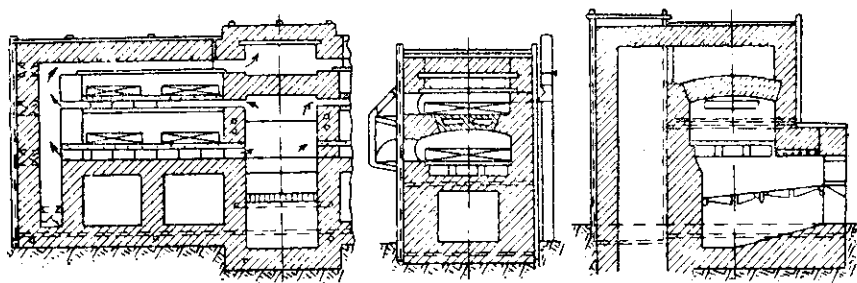


Рис. 101. Печь для прокаливания шламов

После кислотной обработки шламовые кеки с фильтр-прессов помещают в железные коробки, соответствующие по размерам муфелям обжиговой печи. При постепенном нагревании до температуры красного каления удаляются влага, гидратная вода, ртуть и разлагаются углекислые и цианистые соли. При прокаливании нельзя допускать перемешивания шлама, так как последнее может повести к образованию пыли и к большим потерям.

¹ N. Hedley, J. J. Kress. Transactions Canad. Inst. of Mining and Metallurgy, т. 48, 1945, 252.

Во избежание прилипания шлама стенки коробки предварительно смазывают изнутри известью, окисью железа или обкладывают промасленной бумагой. Иногда окислитель (селитру) примешивают к шламу до прокаливания — это способствует окислению части примесей при прокаливании.

При значительном содержании железа не следует сильно прокаливать шлам. Чтобы охладить сильно нагретый шлам, его смешивают с умеренно прокаленным.

Плавка подготовленных осадков бывает двух видов: с флюсами в тиглях или на поду печи и свинцовая.

Метод плавки зависит от того, производится или нет предварительная кислотная обработка осадка. Например, при цианировании серебряных или серебряно-золотых руд с осаждением цинковой пылью получается осадок с настолько высоким содержанием благородных металлов, что обработка кислотой и обжиг исключаются. Непосредственная плавка в этом случае дает слиток 850—950 пробы.

Шихту составляют из соды, буры, кварцевого песка и плавикового шпата. Если цинк плохо отделен при сполоске, необходимо добавление селитры, а также просеивание шлама через сито с отверстиями 0,4 мм. При непосредственной плавке нередко получается сильно загрязненный низкопробный слиток. Шлаки, получаемые при непосредственной плавке, часто получаются вязкими, следовательно, содержащими значительное количество золота. Такие шлаки нужно подвергать плавке со свинцом или плавке на отстой. Чаще всего из шлаков золото извлекают амальгамацией.

При плавке первым окисляется цинк, который ошлаковывается бурой. На поверхности шлака образуется крышка сульфатов, содержащая значительную часть молибдена, мышьяка, сурьмы, теллура, селена и вольфрама; затем окисляется и шлакуется свинец. Позже других примесей окисляется и шлакуется медь. При совместном присутствии меди и свинца ошлакование в графитовом тигле невозможно ввиду восстановительного действия графита на свинец. В этом случае помогает шамотный вкладыш, вставляемый в графитовый тигель.

При непосредственной плавке необходимо вводить значительное количество соды для понижения температуры плавления.

Наиболее распространенным окислителем при плавке является натриевая селитра. Кроме селитры, для окисления иногда применяют двуокись марганца. Селитра обладает большей окислительной способностью, чем двуокись марганца, сильно кипит, выделяя большое количество газов и разъедая огнеупорные материалы. Поэтому селитре иногда предпочитают двуокись (перекись) марганца.

Бисиликатный шлак в достаточной степени легкоплавок и в меньшей степени разъедает стенки тигля, чем другие силикаты. Для предупреждения образования тугоплавких шлаков рекомендуется употреблять в качестве флюса небольшое количество плавикового шпата.

Приведенный анализ (табл. 26) цианистых осадков, обработанных кислотой, показывает, что компоненты их могут быть классифицированы следующим образом: а) восстановители; б) кремнезем; в) окислы и сульфаты металлов; г) золото и серебро.

Восстановители — это нерастворившийся металлический цинк, нерастворимые цианистые соединения и свинец, попадающий в шлак в результате освинцовывания цинка. Ввиду наличия металлических окислов и возможности их восстановления необходимо вводить окислитель, чтобы избежать образования штейна и лигатурного сплава. Кроме того, необходимо вводить кислые флюсы для нейтрализации оснований и получения нейтрального шлака, не разъедающего стенок тиглей и печей.

В табл. 27 даны шихты для плавки осадков.

Таблица 27

Шихты для плавки цианистых осадков, на 100 единиц осадка

Составные части шихты	Типы осадков		
	чистый осадок с небольшим количеством примесей (кварц глина)	много цинка и немного примесей (кварц глина)	много примесей (кварц, глина и разные силикаты)
Осадок	100	100	100
Сода углекислая	4	15	35
Бура	50	50	30
Песок	3	15	—
Плавиковый шпат	—	—	2

Для плавки цианистых осадков температура в печи поддерживается в пределах 1100—1200°. Если эта температура достигнута в печи до загрузки тиглей, то плавка продолжается два часа. Для плавки сравнительно небольших партий шламов применяют наклоняющиеся нефтяные тигельные печи. Преимущество плавки в тигельной наклоняющейся печи перед плавкой в стационарном горне заключается в том, что тигель не вынимается во время отливки металла, благодаря этому плавка происходит быстрее и расход тиглей сокращается. Нефть распыляется из форсунки, установленной тангенциально по отношению к тиглю, и горящие газы заполняют пространство вокруг тигля.

Для плавки цианистых осадков на некоторых предприятиях употребляли электрические печи.

Имеются два способа подготовки шихты к плавке. По первому — куски шлама измельчают, и полученный продукт просеивают через сито с размером отверстий от 6 до 0,8 мм. Измельчение ведут до или после смешения с флюсом перед загрузкой в тигель. По второму способу, избегая измельчения, осадок насыпают на шихтовочный стол и сверху посыпают флюсами, после чего переводят в тигель. Преимуществом второго способа является меньшее распыление осадка, но достичь тщательного перемешивания удастся, вероятно, только в случае весьма богатых осадков.

Употребляемые для измельчения шламов мельницы и сита для просеивания должны герметически закрываться и не допускать распыления шламов. Стол, на котором смешиваются и сокращаются пробы шламов, должен помещаться под вытяжным шкафом, воздух из которого отсасывается со скоростью (в рабочем окне) не меньше 0,6 м/сек. Из отсасываемого воздуха шламовая пыль улавливается матерчатым фильтром.

Работы со шламами, вызывающие пылеобразование, например загрузка, разгрузка, перемешивание, пробоотбирание, рабочие должны производить в респираторах.

Для присадки шихты в тигли, находящиеся в печи, пользуются пакетами из плотной бумаги, вмещающими до 0,5 кг шихты.

Шлаки после плавки обычно отливают в конические изложницы. При образовании значительного количества шлака его следует отливать также в конусы, что дает возможность отбить для переплавки нижнюю часть, значительно обогащенную золотом. После отливки в конические изложницы металл переплавляют в графитовых тиглях и разливают в плоские изложницы, а шлак отправляют на переработку.

§ 36. Регенерация цианистых растворов

В дополнение к рассмотренным обычным процессам гидрометаллургии золота и серебра в некоторых случаях цианистые растворы подвергают специальной обработке, дающей возможность регенерировать цианид.

Например, регенерируют избыточные растворы, получаемые при усиленной промывке кеков на фильтрах, после цианирования крепкими растворами. Применение регенерации может также оказаться целесообразным при повышенном химическом расходе цианида или при накоплении в растворе примесей преимущественно в виде комплексных синеродистых солей.

Имеется несколько методов регенерации цианистых растворов. Наиболее распространенным из них является подкисление

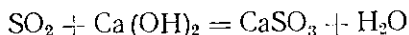
цианистого раствора сернистым газом или серной кислотой с последующим поглощением цианистого водорода щелочным раствором.

При подкислении рабочих цианистых растворов не только выделяется регенерируемая синильная кислота, но и выпадают в осадок простые цианиды и роданиды, образующиеся вследствие разложения комплексных солей: $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$; AgCN ; $\text{Zn}(\text{CN})_2$; $\text{Cu}_2(\text{CNS})_2$; AgCNS .

Иногда осаждаются нерастворимые ферроцианиды, образующиеся в кислом растворе.

При регенерации сернистым газом последний расходуется на следующие реакции:

1) нейтрализацию защитной щелочи:



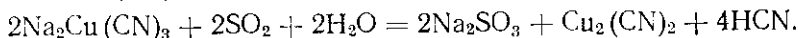
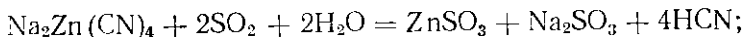
или



2) разложение свободного цианида с получением цианистоводородной кислоты:



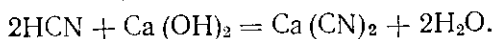
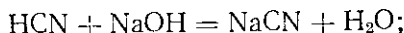
3) разложение комплексных цианистых солей:



При подкислении цианистых растворов, которые получены в результате цианирования сульфидных руд, после разложения соединений, указанных выше, происходит осаждение роданида меди $\text{Cu}_2(\text{CNS})_2$ и роданида серебра AgCNS .

Золотосинеродистая комплексная соль при подкислении не разлагается с выпадением в осадок цианида золота, чем она существенно отличается от других комплексных синеродистых солей. При подкислении цианистого раствора серной кислотой протекают реакции, аналогичные приведенным выше.

Высокое извлечение цианида из регенерируемых растворов этим методом обеспечено, если цианид в растворе находится преимущественно в свободном состоянии (т. е. когда преследуется цель сокращения объема раствора) или в форме легко разлагаемой диксинеродистой соли. В этих случаях кислота при распылении подкисленного раствора в токе воздуха отгоняется в раствор щелочи и поглощается с образованием соответствующей соли:

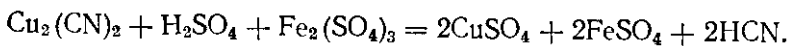


Употребление извести выгоднее, чем других щелочей, но связано с некоторыми затруднениями. Во-первых, кальциевые сернистокислые и сернокислые соли образуют плотный осадок на внутренней поверхности аппаратов, употребляемых при регенерации. Во-вторых, применение извести иногда затрудняет получение растворов достаточной концентрации, так как растворимость извести в воде при обычной температуре около 0,12% (при 15°).

В качестве наиболее дешевого реагента для подкисления часто применяют сернистый газ. Применение его особенно выгодно в тех случаях, когда обжиг сульфидных руд производится на месте или когда вблизи производства имеются месторождения самородной серы. Растворимость сернистого газа в воде понижается при нагревании, вследствие чего употребление горячего газа не дает положительных результатов. Повышение температуры ускоряет вытеснение синильной кислоты сернистым газом, ввиду этого для каждого случая необходимо устанавливать оптимальную температуру.

Расход кислоты на регенерацию цианида складывается из необходимого для нейтрализации щелочности раствора, для перевода простого цианида в синильную кислоту, плюс некоторый небольшой избыток (0,1—0,05%).

При накоплении значительного осадка цианида меди, выпадающего после подкисления, можно регенерировать цианид и получить медь, действуя на цианид меди серной кислотой в присутствии трехвалентного железа:



Медь, после выделения цианистого водорода из раствора осаждают цементацией железом или электролизом с нерастворимыми анодами.

Основными аппаратами для регенерации служат подкислители, дисперсеры и абсорберы.

В подкислителе (башенном аппарате) цианистый раствор подкисляют сернистым газом; иногда подкисление ведут серной кислотой в закрытом небольшом чане с мешалкой.

В испарителе (дисперсере) производится выделение цианистого водорода, который испаряется в сильном токе воздуха с поверхности струй цианистого раствора, растекающегося по брускам насадки.

В поглотителе (абсорбере) цианистый водород, вносимый потоком воздуха из дисперсера, поглощается струями щелочного раствора, содержащего едкий натр или известь. Щелочный раствор растекается струями по насадке, как и в испарителе; навстречу раствору движется воздух, содержащий цианистый водород.

Раствор после испарения цианистого водорода содержит взвешенные нерастворимые простые цианиды или роданиды и для выделения их подается на рамный фильтр. Аппаратура делается герметичной и кислотоупорной внутри. Ток воздуха создается вентиляторами, включенными в замкнутый цикл аппаратов. Принципиальная схема движения газов и растворов показана на рис. 102, а схема цепи аппаратов при регенерации сернистым

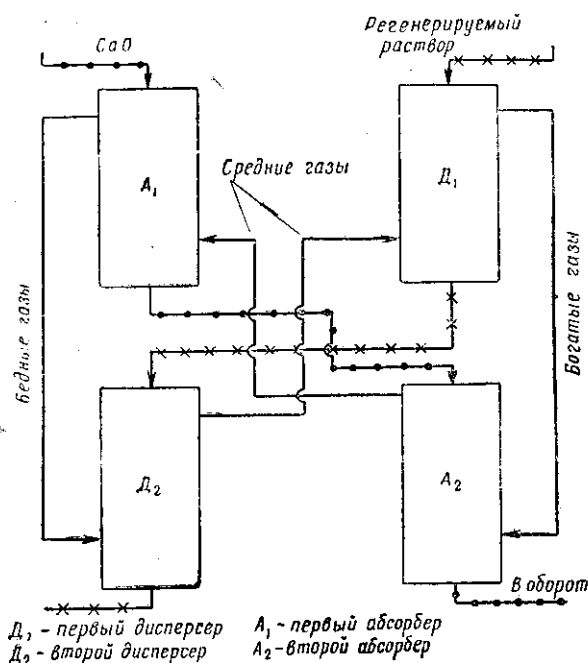


Рис. 102. Принципиальная схема циркуляции газов и растворов при регенерации сернистым газом

газом — на рис. 103. Более новая компактная установка для регенерации цианистых растворов с применением для этого серной кислоты (завод Флин-Флон в Канаде) показана на рис. 104. На этом рисунке дан разрез камеры испарителя, после прохождения которой воздух с парами цианистого водорода входит в поглотитель в месте его соединения с воздушным каналом испарителя и проходит через распыленный на решетке слабощелочной поглощающий раствор.

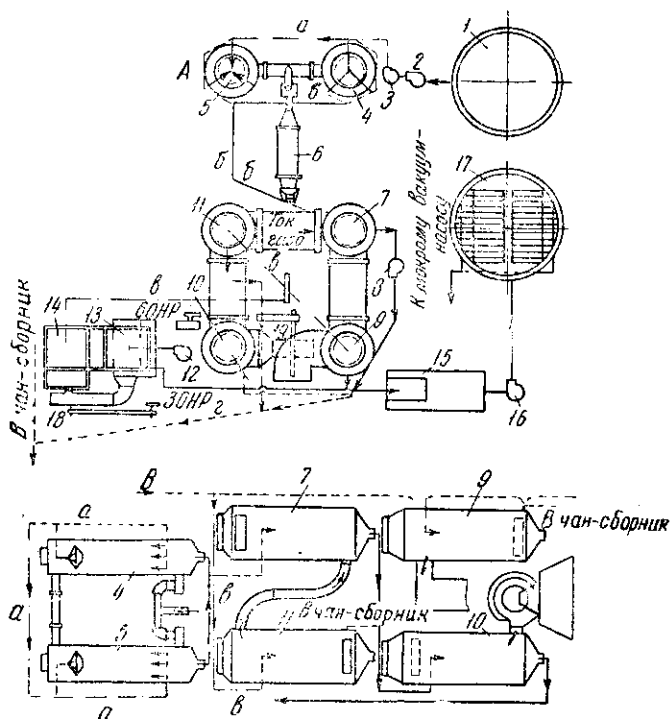


Рис. 103. Схема регенерации сернистым газом на заводе в Гертрудис:

А — схема цепи аппаратов; В — схематический разрез основной аппаратуры для регенерации; а — раствор, поступающий в подкислители; б — раствор, выходящий из подкислителя и поступающий в дисперсеры; в — направление раствора для поглощения;

1 — чан-сборник раствора, поступающего в подкислители; 2 — насос мощностью 3,8 кВт, подающий раствор в подкислитель; 3 — то же, мощностью 7,5 кВт; 4 и 5 — подкислители; 6 — печь для сжигания серы; 7 — дисперсер № 1; 8 — центробежный насос мощностью 3,8 кВт; 9 — абсорбер № 1; 10 — дисперсер № 2; 11 — абсорбер № 2; 12 — центробежный насос мощностью 7,5 кВт; 13 — дисперсер № 3; 14 — абсорбер № 3; 15 — сборник для регенерированного раствора; 16 — центробежный насос на 11,4 кВт; 17 — фильтр для регенерированного раствора; 18 и 19 — всасывающие вентиляторы

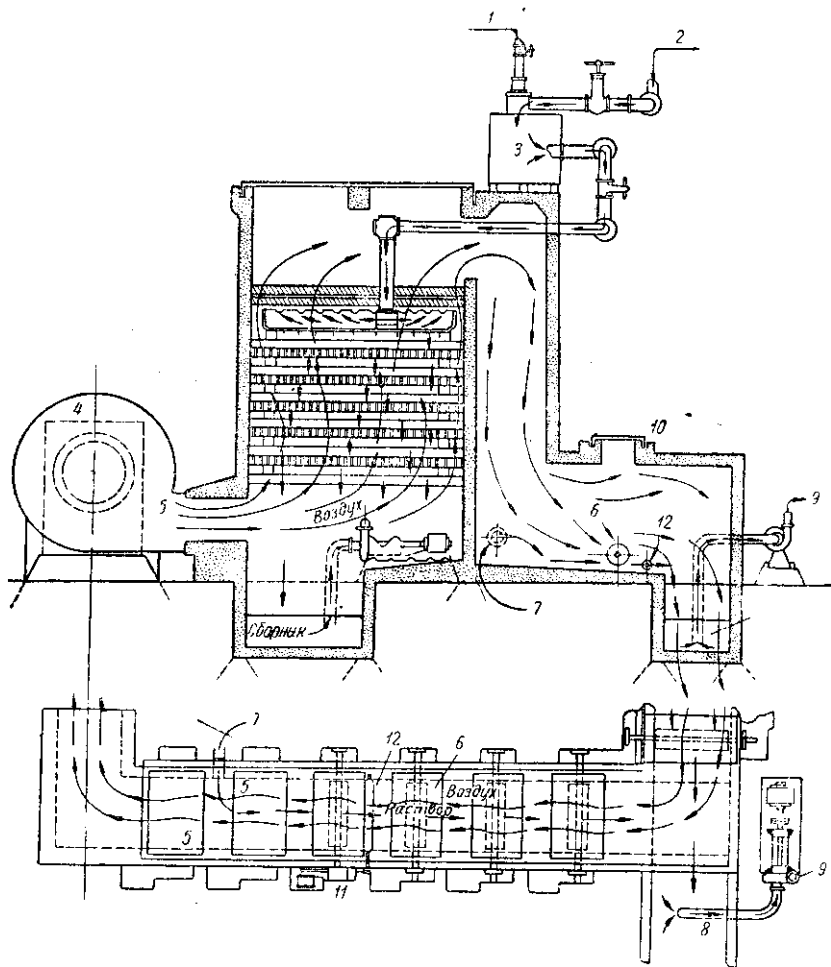


Рис. 104. Установка для регенерации цианида серной кислотой:

1 — трубопровод для кислоты; 2 — трубопровод для обеззоленного раствора; 3 — бак для смешения раствора с кислотой; 4 — вентилятор; 5 — направление воздуха; 6 — ротор; 7 — трубопровод для раствора, идущего в поглотитель; 8 — чаш-сборник; 9 — насос для перекачивания растворов в чаш-сборник; 10 — водяная изоляция; 11 — привод; 12 — приспособление для регулирования уровня раствора в абсорбере

Глава IX

СХЕМЫ И СПЕЦИАЛЬНЫЕ СПОСОБЫ ОБРАБОТКИ РУД

§ 37. Особенности вещественного состава руд и нахождения в них металлов, определяющих выбор метода обработки руды

Выбор схемы переработки руды коренного месторождения или обогащения песков россыпи определяется прежде всего возможностью наиболее полного извлечения ценных компонентов. Это зависит от формы, в которой находится ценный компонент, ассоциации его с другими компонентами рудной массы и физического строения руды (проницаемость для растворов при выщелачивании, удельный вес и т. п.).

Одним из наиболее важных условий, определяющих извлечение при любом процессе, является величина частиц извлекаемого минерала, в нашем случае — самородных металлов и химических соединений, в виде которых в рудах встречаются благородные металлы.

Обычно под крупностью золота (или платины) подразумевается не весь диапазон размеров золотинок, а лишь те их пределы, которые имеют значение либо для непосредственного извлечения металла гравитационными методами обогащения и амальгамацией, либо для флотации и растворения в цианистом процессе. Поэтому в условиях практической работы различают руды с крупным, средним и мелким золотом. Никаких определенных градаций золота нет, они условные и довольно неопределенные. В действительности, как указано выше (глава II, § 9 и 10), золото и платина представлены в рудах частицами последовательно увеличивающихся размеров: от коллоидных до разной крупности в каждом отдельном месторождении. Размеры золотинок, доступных для микроскопического изучения при помощи небольшого увеличения, лежат в широких границах — от десятых и сотых долей миллиметра до нескольких миллиметров. Естественно, что это должно оказывать влияние на технологические процессы извлечения золота и платины.

Зависимость извлечения золота от величины частиц и формы их нахождения в рудах изучал Хейкок, показавший общую тенденцию распределения золота по крупности. Работа Хейкока основана только на изучении числа зерен, находящихся в руде, в зависимости от их крупности, но не дает характеристики количества вещества, входящего в состав зерен различной крупности.

В этом заключается неполноценность метода и методологическая ошибка технологических выводов, основанных на его применении.

Хейкоком установлено (на примере ряда руд месторождений Канады), что 75% зерен золота в руде находится в виде микроскопических частиц размерами 100—0,1 μ и что количество золота, находящегося в виде ультрамикроскопических частиц, незначительно: большее число зерен золота класса меньше 43 μ . Вместе с тем содержание золота в руде убывает в сторону тонких микроскопических классов. В большей части руд частицы, меньшие 10 μ , составляют до 20% от общего числа зерен золота.

В работах последнего времени¹ установлено, что способ изображения распределения вкрапленных частиц по числу их является недостаточно правильным. На рис. 7, 8 и 15 показано распределение частиц золота и платины в рудах как по весовому их количеству, так и по числу вкраплений. Такая интерпретация показывает, что в виде крупных вкраплений присутствует небольшое число частиц, но весьма значительная весовая доля от общего количества металла в руде.

Кривые, построенные Хейкоком, давали характеристику числа зерен в зависимости от крупности частиц, но не объясняли, почему при максимуме, приходящемся на область микроскопического золота, оно легко извлекается методами гравитационного обогащения, ориентированными на извлечение крупной фракции, или амальгамацией в количестве 50—60 и даже 80%.

Каково же соотношение между весом частиц различной крупности?

Этот вопрос может быть разрешен упрощенной методикой расчета, пригодной в большинстве случаев для технологических целей при исследовании руд на обогатимость и при регулировании производственных процессов. Для выявления этого соотношения по каждой группе зерен (в соответствии с диаграммой на рис. 8) рассчитывают средние размеры зерен. Длину зерна (a) принимают равной среднему арифметическому из предельных размеров частиц данной группы, а ширину (b) — равной половине длины. Далее находят среднее геометрическое этих величин, которое принимают за сторону куба и вычисляют объем его для каждой группы зерен.

Можно с приближением принять, что истинный объем частицы любой крупности составляет только 50% от объема куба; эту величину умножают на коэффициент 0,5, а затем на удельный вес данного минерала. Полученный таким образом вес одного

¹ И. Н. Плаксин, и С. К. Шабарин. Известия АН СССР, ОТН, 1950, № 2.

зерна умножают на число зерен, что дает вес минерала данной крупности. Эти величины, пересчитанные в проценты, представлены на рис. 11. На этом рисунке видно, что максимум кривой переместился влево и соответствует наиболее крупным по размерам золоти́нам.

Произведенный таким образом пересчет дает представление о том, что процессами гравитационного обогащения или амальгамацией извлекается не большее число золоти́н, а наиболее весомая часть извлекаемого металла. Пересчет соответствующих цифр для ранее приведенных примеров (рис. 7 и 8) показывает, что до 89,5% золота приходится на крупные классы, в связи с чем обнаруживается весьма существенная зависимость между крупностью зерен и их весом: 98% от общего числа частиц входит в мелкие классы, но содержит по весу лишь 10,5% всего золота; в той же самой руде 2% от общего числа частиц входит в крупные классы, но содержит по весу 89,5% всего золота. Эта зависимость в достаточной степени объясняет то, что в большинстве руд основная масса золота может быть выделена и действительно выделяется амальгамацией. То же наблюдается и в случае применения гравитационных методов обогащения.

Это объясняет причину меньшей устойчивости извлечения крупной фракции золота гравитационным обогащением или амальгамацией, чем при извлечении флотацией и тем более — цианированием, которые применяются для извлечения тонкой фракции, представленной весьма большим числом частиц. Недоизвлечение нескольких таких крупных зерен приводит к резкому изменению показателей технологического процесса. Между тем флотацию и цианирование применяют обычно после предварительного выделения крупного золота и ведут при наличии очень большого числа мелких зерен, значительно менее отличающихся по своим размерам. Это обеспечивает более равномерные результаты извлечения в этих процессах.

Как можно видеть на основании характеристики распределения золота по его крупности, значительным при цианировании и других процессах, основанных на выщелачивании, является весьма медленное растворение крупного металла. Поэтому обработке золотых руд цианистыми растворами почти всегда предшествует выделение крупного золота гравитационным обогащением или амальгамацией. В редких случаях, например при значительной крупности обрабатываемого материала и тонкодисперсного золота, применение методов выделения крупного золота практически исключается.

Обычно граница области применения амальгамации, за пределами которой извлечение цианированием возможно, соответствует размеру частиц, равному 74 μ , хотя в отдельных случаях амальгамацией улавливаются и более мелкие частицы.

Растворение золота крупнее 0,15 мм происходит медленно, а при наличии золота крупнее 0,2 мм наблюдается значительное недоизвлечение цианированием. Поэтому в схемах обработки золотых руд цианированием необходимо обеспечить выделение золота крупнее 0,2 мм, кроме того, целесообразно удалить и часть более крупных золотинок, входящих в классы — 0,2 мм.

Граница применимости того или иного метода к обработке руды зависит также от формы нахождения извлекаемого минерала в обрабатываемой руде и от физических свойств самой руды. На эти свойства руды весьма влияют условия образования месторождения. Так, руды, находящиеся в зонах трещин, сдвигов или смятий, в большинстве случаев характеризуются легкостью проникновения растворов к извлекаемому минералу. Например, частицы золота, рассеянные в сульфидных минералах или в компактной породе, защищены от действия растворов и поэтому требуют для своего обнажения более тонкого измельчения.

Наиболее трудно извлекать металл, находящийся в частицах мельче нижнего предела применения процессов выщелачивания (2—9 м). Трудноизвлекаемое тонкорассеянное золото обычно находится в плотных зернах пирита, арсенопирита или другого сульфидного минерала, которые представляют наиболее упорную часть руды. Обнажение этого золота может оказаться совершенно невыгодным, так как наличие хотя и свободного, но чрезвычайно мелкого, субмикроскопического золота снижает извлечение флотацией. Иногда в таких случаях может быть применен окислительный обжиг, способствующий обнажению золота. Наиболее эффективен обжиг в кипящем слое.

Когда и обжиг не эффективен по техническим или экономическим причинам, прибегают к извлечению благородных металлов плавкой руды на медных или свинцовых заводах. Для этого состав ее должен удовлетворять требованиям, предъявляемым к компоненту шихты для плавки.

Иногда применяют комбинированные гидрометаллургические или флотационно-гидрометаллургические процессы, что облегчает извлечение разнообразных минералов из их ассоциаций в рудах.

§ 38. Сочетание обогащения с металлургическим извлечением. Стоимость переработки

Извлечение благородных металлов амальгамацией, гидрометаллургическими и другими методами неразрывно связано с применением различных методов обогащения руд. Для успешного применения гидрометаллургических методов необходимо предварительно выделить фракцию крупных металлических зе-

рен, легко извлекающихся гравитационным обогащением, но весьма медленно растворяющихся при цианировании.

Крупное золото извлекают гравитационным обогащением (специальными операциями) или амальгамацией. Флотация дает возможность весьма сократить количество руды, поступающей на гидрометаллургическую обработку; концентрат в этих случаях составляет обычно 7—20% от веса исходной руды, а иногда и 1%.

Кроме того, флотация дает возможность выделить до цианирования в виде концентратов те компоненты руд, которые затрудняют ведение гидрометаллургического процесса и нередко представляют самостоятельную ценность.

Выбор схемы дробления и особенно измельчения руды зависит от требований, предъявляемых условиями извлечения металлов к механической подготовке руды.

Вкрапления благородных металлов в руду представлены в значительной части мелкими зернами. Для обработки этих руд применяется весьма развитая схема дробления, включающая при значительной производительности три стадии. Схема измельчения включает иногда три стадии, чаще — две. Нередко одновременно с измельчением в цикле мельница — классификатор начинается извлечение гидрометаллургическим путем. С этой целью измельчение и классификацию руды ведут в цианистом растворе; во время измельчения растворяется от 40 до 70% извлекаемого металла.

В редких случаях в цикле измельчения в цианистом растворе происходит растворение до 84% золота, например на фабрике рудника Тоберн.

В циклах измельчения обычно устанавливают аппараты для извлечения крупной фракции металла гравитационным обогащением: отсадочные машины, гидравлические ловушки и др. Концентрат из этих аппаратов обычно подвергают амальгамации.

В результате обработки руды на гидрометаллургическом заводе обычно получают отходы с непромышленным содержанием полезного металла (отвальные хвосты). Иногда же получают отходы, имеющие определенную ценность как сырье для дальнейшей обработки. На таких предприятиях схема обработки руды менее развита, чем на предприятиях с законченным циклом обработки руды, дающих отвальные хвосты.

Предприятия для извлечения благородных металлов имеют сходство с обогатительными фабриками, особенно флотационными, по характеру дробильной и измельчающей аппаратуры и по ряду однотипных процессов (сгущение, фильтрация и др.). Однако обогатительные фабрики выдают продукцию в форме концентратов, т. е. обогащенной смеси зерен неизмененных минералов, а гидрометаллургические заводы — в форме металлизи-

рованных продуктов (слитки, богатые шламы и т. п.). Однако не исключены случаи, когда гидрометаллургическое предприятие выдает часть продукции в форме концентратов, а обогатительное — в виде металла. Примером последнего случая является частичное извлечение золота на обогатительной фабрике амальгамацией.

Промежуточной операцией является гидрометаллургическая переработка с получением концентрированного продукта (химическое удаление нежелательных компонентов выщелачиванием). За этой подготовительной стадией следует самостоятельный по технологии металлургический процесс. Такого рода химическую переработку обычно применяют при извлечении благородных металлов из электролитных и цианистых шламов.

Извлекать металл гидрометаллургическим путем можно не только из руды, но также и из концентрата. Тогда обогащение и выщелачивание обычно производят на одном заводе.

Одним из весьма существенных условий, определяющих стоимость обработки руды на гидрометаллургических предприятиях, является расход энергии на 1 т руды. С повышением технической эффективности процесса, как правило, возрастает стоимость обработки. Наивысшая стоимость обработки — при выщелачивании пульп, называемом иловым процессом. В то же время этот процесс дает наибольшее извлечение, наиболее механизирован и требует наименьшей затраты труда. По этим показателям он превосходит даже такие механизированные процессы, как флотационные. При недорогой энергии и достаточном содержании металла в обрабатываемой руде эта повышенная стоимость вполне компенсируется возрастающим извлечением металла.

Стоимость выщелачивания пульп по иловому процессу и расход энергии весьма снижаются при крупном помоле руды, а также при обработке мягких руд. Это объясняется тем, что дробление и измельчение поглощают большую часть энергии, расходуемой на обработку руды на гидрометаллургическом заводе, применяющем извлечение при тонком помоле. Подавляющая часть этой энергии расходуется на измельчение по практике Рэнда (полный иловый процесс) — около 65—84%, по практике Кочкарского завода (раздельный процесс) — 55%.

Сопоставление стоимости обработки руды по стадиям подготовки и выщелачивания пульпы показывает, что наиболее дорогой операцией является измельчение, немного дешевле — дробление, а иногда — фильтрация.

При большой производительности предприятия экономические показатели более выгодны при иловом процессе. Благодаря высокому извлечению выщелачивание пульп перемешиванием весьма распространено во многих отраслях гидрометаллургии.

Заводы, применяющие выщелачивание пульп (иловый процесс), следует считать основным типом гидрометаллургического предприятия. При этом надо заметить, что стоимость обработки руды на гидрометаллургическом заводе обычно значительно ниже, чем расходы на горные работы и транспорт, если только руда не добывается открытыми горными способами. В последнем случае стоимость 1 т руды в 10—15 раз ниже и составляет 4—6 руб. При подземных горных работах и небольшом масштабе предприятия она достигает 60—100 руб. за 1 т.

Сопоставление стоимости обработки по элементам (при цианировании) показывает, что за исключением заводов, применяющих только выщелачивание пульп (иловый процесс), на первом месте стоит стоимость рабочей силы, а на втором — стоимость материалов (преимущественно реагентов). Это указывает на весьма большое значение повышения производительности труда и механизации трудоемких процессов для улучшения экономических показателей работы гидрометаллургических предприятий.

Весьма низкая стоимость обработки на перколяционных и иловых заводах, обрабатывающих накопившиеся ранее песок и ил, объясняется полным устранением затрат на дробление и измельчение. Также низкой является стоимость обработки на заводах, производящих только дробление при цианировании просачиванием (после сравнительно крупного дробления).

Капитальные затраты являются весьма существенным фактором, влияющим на экономическую эффективность гидрометаллургической установки. Для гидрометаллургических процессов в большинстве случаев требуются громоздкая аппаратура и большие здания. Особенно велики капитальные затраты, если заводы строятся в районах с холодным климатом, так как повышаются расходы на строительство и затрачиваются средства на отопление.

Снижения стоимости обработки можно достигнуть при замене раздельного процесса одним выщелачиванием пульпы или сочетанием флотации с гидрометаллургией, например при введении флотации с последующим выщелачиванием концентрата.

Значительно сократить стоимость обработки можно при снижении расхода энергии на измельчение и удешевлении электроэнергии (получение ее от крупных централей). Стоимость измельчения может быть также снижена, если улучшить качество футеровки мельниц и дробящих тел (шаров, стержней).

§ 39. Примеры схем цианирования

Схема цианирования по иловому процессу с выделением из руды крупного золота до цианирования показана на рис. 105. Суточная производительность такого цианистого завода 500 т.

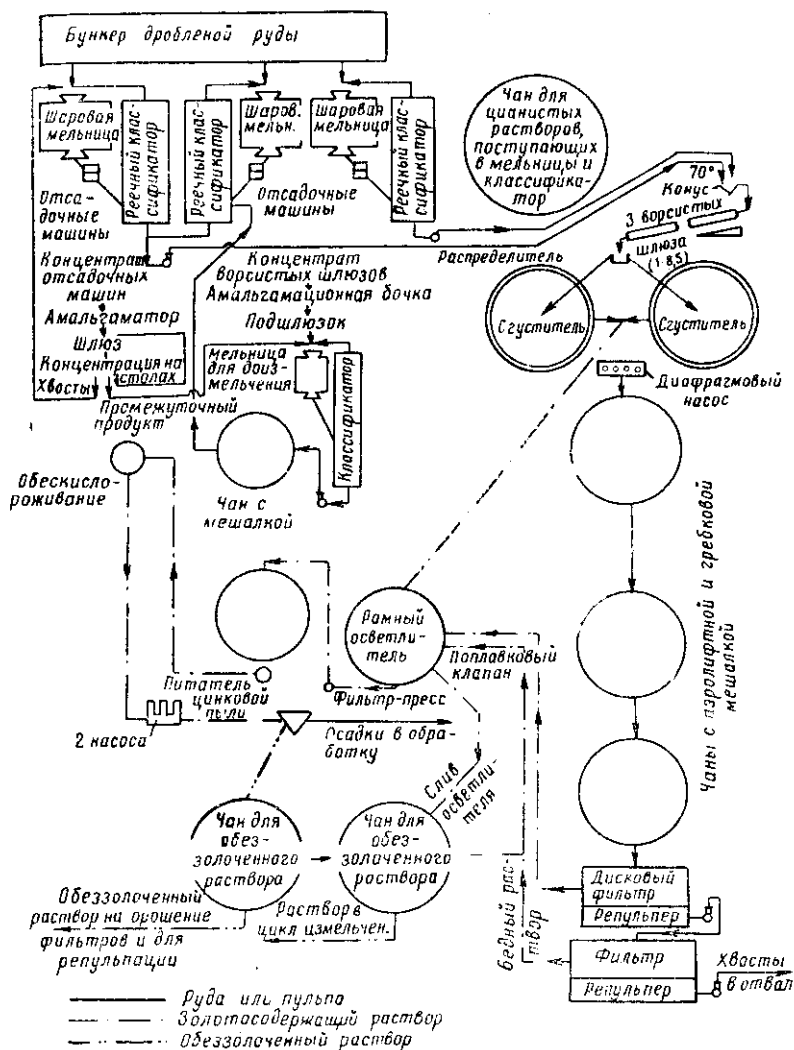


Рис. 105. Схема цепи аппаратов цианистого завода на суточную производительность 500 т, работающего по полному иловому процессу

Выделение крупного золота в концентрат гравитационными методами производится: в цикле измельчения — отсадочными машинами; на сливе классификаторов — шлюзами с ворсистыми покровами. Для этой цели отсадочные машины включаются в цикл измельчения шаровых мельниц. Отсадочные машины эффективно применены на советских предприятиях как в первом, так и во втором циклах измельчения. В последнее время на советских, южноафриканских и других предприятиях классификаторы в цикле измельчения заменяют гидроциклонами¹, которые дают лучшие экономические и технические показатели. Гидроциклоны применяют также для основной классификации, обезвоживания и в некоторых случаях для гравитационного и флотно-гравитационного обогащения.

Шлюзы с ворсистым покровом в рассматриваемой схеме включены на сливе классификаторов для доизвлечения более мелкого свободного и покрытого пленками золота. Концентраты из ловушек и со шлюзов амальгамируются отдельно в амальгаматоре или в амальгамационной бочке. После доизмельчения они поступают на цианирование: сначала в чан для выщелачивания пульпы (турбомиксер), а затем в общий цикл обработки руды.

Основная масса руды, прошедшая шлюзы с ворсистыми покровами, сгущается для выделения золотосодержащего раствора (измельчение ведется в цианистом растворе) и для получения более плотной пульпы, подвергаемой окончательному выщелачиванию в чанах с аэролифтными гребковыми мешалками. Слив сгустителей освобождается от тонкой мути в рамном осветлителе; после этого раствор подвергается обескислороживанию и поступает в смесители с цинковой пылью и в фильтр-прессы для осаждения золота и серебра цинковой пылью.

Сгущенная пульпа выщелачивается последовательно в трех чанах с мешалками и затем поступает на повторную фильтрацию с промежуточной репульпацией для лучшей отмывки металла. Отфильтрованный раствор осветляется, обескислороживается и направляется на осаждение. Извлечение золота по этой схеме составляет 95%.

Схема раздельного процесса цианирования песка и ила с предварительным выделением в концентрат крупного золота и сульфидов показана на рис. 106. Суточная производительность составляет 500 т.

После дробления руда в слабом цианистом растворе измельчается в шаровых мельницах, работающих в замкнутом цикле с классификаторами. В цикле измельчения для выделения круп-

¹ Опыт успешного применения гидроциклонов описан Ф. Рэбоном по практике реконструированного цианистого завода «Феникс» См. Mining Magazine, т. 96, 1957, № 1.

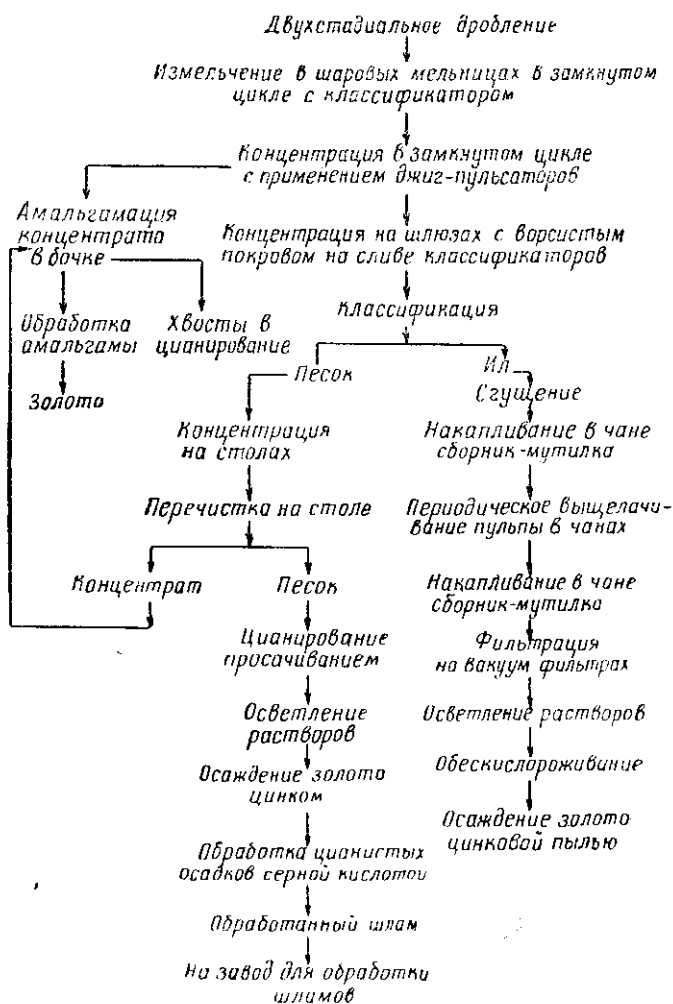


Рис. 106. Качественная схема цианистого завода с раздельным цианированием песка и ила

ного золота установлен джиг-пульсатор. Более мелкое свободное золото с некоторым количеством сульфидов выделяют на шлюзах с ворсистым покровом, установленных на сливе классификатора.

Для разделения на песок и ил после основной классификации перед цианированием песка выделяют из него концентрат (арсенопирит, пирит и золото) на качающихся песковых концентрационных столах. Выделенные гравитационные концентраты направляются в амальгамацию. Отходы амальгамации, содержащие много мышьяка, направляются на мышьяковый завод; в противном случае они поступают в иловую ветвь цианирования.

Ил, выделенный основной классификацией, после сгущения направляется в сборники — чаны-мутилки, из которых периодически закачивается для выщелачивания перемешиванием в чаны с аэролифтными мешалками.

Слив ила с основного классификатора с ж : т = 9 : 1 сгущается до ж : т = 1,2 : 1. Раствор, поступающий в слив сгустителей, частично возвращается в цикл измельчения, частично направляется для осаждения цинком.

Пульпа после выщелачивания поступает через коллекторный чан на фильтрацию, осветленные растворы поступают на осаждение золота цинком.

Цианистые осадки обрабатываются разбавленной серной кислотой, шламы после этого направляются на центральную установку для переработки на металл.

Извлечение золота по этой схеме составляет 88%.

§ 40. Схемы совместного применения флотации, цианирования и других методов переработки руд

1. Флотация и последующее цианирование концентрата с предварительным выделением крупного золота гравитационным обогащением или амальгамацией применяются к рудам, содержащим золото и серебро частью в самородном состоянии, частью ассоциированными с сульфидами (пирит, арсенопирит, галенит и др.) или теллуридами. Эта схема имеет следующие преимущества перед непосредственным цианированием руды: а) в некоторых случаях более низкая стоимость измельчения всей руды, так как флотация может быть применена для золота, ассоциированного с сульфидами, не при таком тонком измельчении, как для непосредственного цианирования перемешиванием; б) относительно меньшая площадь всей фабрики и меньшие (иногда на 50—60%) капитальные вложения; в) возможность применения более совершенных методов обработки к флотационному концентрату, составляющему небольшую часть от веса руды, чем ко всей руде.

2. Флотация руды с последующим цианированием хвостов, полученных от флотационного процесса; применяется к рудам, которые содержат вещества, затрудняющие цианирование (стибнит, медные минералы и др.). Флотацией можно удалить минералы, вредящие последующему процессу — цианированию (например, углистые включения). Схемы, соответствующие этому случаю, подразделяются на две подгруппы: а) флотация играет чисто подсобную роль, выделяя минералы, вредные для цианирования; б) основная часть ценных компонентов руды переходит во флотационный концентрат, а цианированием флотационных хвостов доизвлекают сравнительно небольшое количество золота и серебра.

3. Флотация хвостов после цианирования; применяется для извлечения золота из компонентов, не поддающихся успешной обработке в общем цикле цианирования. Особенно целесообразно применять такую схему при наличии в руде золотосодержащих компонентов, поддающихся успешной флотации вследствие активации в цианистом растворе (теллуриды).

4. Флотация хвостов после амальгамации; применяется, если требуется высокое (60—70%) извлечение золота амальгамацией, так как это дает возможность извлечь еще 10—30% золота. Применение флотации возможно иногда и для обработки хвостов, накопившихся в отвалах амальгамационных фабрик.

5. Флотация с обработкой концентрата на других предприятиях; применяется главным образом в тех случаях, когда благородные металлы встречаются в рудах цветных металлов в качестве спутников. Нередко получаемый концентрат отсылают на металлургический завод, находящийся на значительном расстоянии; иногда рядом с фабрикой строят специальный пирометаллургический завод для плавки руд (свинцовых, медных) и оборотных продуктов с целью сконцентрировать благородные металлы в выплавляемом коллекторе (например, в свинце) и выделить их при рафинировании свинца.

Если вся руда поддается эффективной гидрометаллургической обработке, целесообразность применения флотации требует тщательного экономического обоснования. Непосредственное выщелачивание металла из руды нередко дает более высокое извлечение, чем двухстадийная обработка, т. е. получение концентрата с последующим цианированием.

Сравнение технико-экономических показателей золотоизвлекательных фабрик, включающих в схему обработки флотацию, показывает значительное сокращение стоимости обработки в случае применения флотации на фабриках, имеющих суточную производительность выше 500 т. Общие капитальные затраты на этих фабриках значительно снижены, а производительность труда повышена. Для небольших предприятий флотация оказывает

ся экономически эффективной как дополнение к амальгамации или при отправке флотационного концентрата (при благоприятных путях сообщения) на пирометаллургический завод. Сравнение абсолютного и удельного значения стоимости отдельных операций обработки руды с применением флотации показывает, что наибольшей является стоимость измельчения.

Схема обработки золотой руды флотацией и последующего цианирования флотационного концентрата показана на рис. 107. Завод, работающий по этой схеме, построен для обработки 2100 т/сутки руды флотацией с последующим цианированием 400 т/сутки концентрата.

Обрабатываемая руда состоит из кварца, порфира, базальтового сланца, дацита и содержит сульфидное оруденение преимущественно в виде пирита. Золото в ней ассоциировано с кварцем и с сульфидами. Руду подвергают трехстадийному дроблению, а затем измельчению в пяти шаровых мельницах удлиненного типа. В цикл измельчения на сливе классификаторов введена флотация. Руду измельчают до 0,2 мм в шаровых мельницах в замкнутом цикле с речным классификатором. Между мельницей и классификатором установлена одноячейковая флотационная машина, имеющая гидравлическую ловушку. В ловушках извлекается 15% золота, а в первичных машинах во флотационный концентрат переходит 60% золота.

Слив классификаторов поступает в восемь первичных механических флотационных машин, а затем в шесть вторичных машин. Хвосты флотации для контроля пропускают через индикаторный концентрационный стол, где автоматически отбирают пробы. Концентрат поступает для фильтрации на два дисковых вакуум-фильтра. Степень сокращения при флотации составляет 1:5. Концентрат с дисковых фильтров поступает в отделение цианирования, где подвергается тонкому доизмельчению до 0,044 мм в цианистом растворе в двух шаровых мельницах удлиненного типа, работающих в замкнутом цикле с речными классификаторами. Слив (до 85% — 0,044 мм) направляется для выщелачивания в шесть чанов с механическим перемешиванием, после чего концентрат поступает для вторичной контрольной классификации в чашевый классификатор, слив которого содержит 100% — 0,044 мм. Продукт классификатора (+0,044 мм) поступает для доизмельчения в две мельницы и проходит после этого опять цианирование в чанах. Слив чашевого классификатора для предварительного обезвоживания направляется в двухъярусный сгуститель. Частично обезвоженная пульпа подвергается трехстадийной повторной фильтрации на дисковых фильтрах с промежуточной репульпацией.

Слив сгустителя и фильтраты дисковых фильтров поступают в чан неосветленного раствора, из которого перекачиваются для

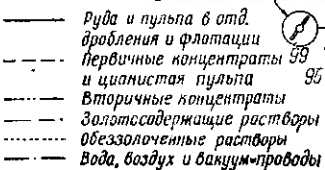


Рис. 107. Схема цепи аппаратов при флотации руды с последующим цианированием концентрата:

Дробильное отделение: 1 — подземная щековая дробилка; 2 — шахта; 3 — приемный бункер на 750 т; 4 — пластинчатый транспортер; 5 — магнит; 6 — конусная дробилка; 7 — транспортер; 8 — магнит; 9 — автоматические весы; 10 — автоматический опробователь; 11 — бункер на 190 т; 12 — шесть грохотов; 13 — транспортер; 14 — дробильные валки; 15—20 — транспортеры; 21 — автоматический опрокидыватель; 22 — пылесобираТЕЛЬ

Флотационное отделение: 23 — бункер для руды на 120 т; 24 — пять транспортеров шириной 750 мм; 25 — транспортеры; 26 — пять шаровых мельниц; 27 — пять однойчейковых флотационных машин с гидравлическими ловушками; 28 — пять реечных классификаторов; 29, 30 и 38 — насосы; 31 — восемь флотационных машин для первичной флотации; 36 — шесть вторичных флотационных машин; 37 — концентрационный качающийся стол; 39 — автоматический пробоотбиратель; 40 — насос; 41 и 42 — четыре дисковых фильтра для фильтрации концентрата

Цианистое отделение: 43 — три распределителя пульпы; 44 — шаровые мельницы; 45 — два реечных классификатора; 46 — насос; 47 — шесть чанов с мешалками; 48 — насос; 49 — чашевый классификатор; 50 — сгуститель; 51 — два диафрагмовых насоса; 52 — насос; 53 — два первичных дисковых фильтра; 54 — два распределителя пульпы; 55 — чан; 56 — насос; 57 — два вторичных дисковых фильтра; 58 — два распределителя пульпы; 59 — чан; 60 — насос; 61 — третичный дисковый фильтр; 62 — распределитель пульпы; 63 — насос; 64 — две флотационные машины цианистого отделения; 65 — доизмельчение концентрата; 66 — хвостовой пробоотбиратель; 67 — насос; 68 — буферный чан для неосветленного раствора; 69 — тройной насос; 70 — два фильтр-пресса для осветления растворов; 71 — чан для хранения осветленных растворов; 72 и 83 — центробежные насосы; 73 — вакуум-ресивер; 74 — тройной насос; 75 — три осадительных фильтр-пресса; 76 — тройной насос для бедного раствора; 77 — чан для первичного фильтра; 78 и 80 — центробежные насосы; 79 — чан для вторичного и третичного фильтров; 81 — тройной насос; 82 — чан для фильтра; 84 — чаны для хранения чистой воды; 85 — чан для хранения цианистого раствора; 86 — три сухих вакуум-насоса; 87 — компрессор; 88 — компрессор на 30 м³; 89 — осадок в обработку

Отделение для обработки осадка; 90 — чан для обработки кислотой; 91 — кислотоупорный насос; 92 — фильтр-пресс; 93 — лоток для флюсов; 94 — две плавильные печи; 95 — рафинированный слиток; 96 — шлак в плавку

осветления в два фильтр-пресса. После осветления золотосодержащий цианистый раствор поступает для осаждения цинковой пылью с предварительным обескислороживанием растворов. Фильтрация золотосодержащего осадка производится на трех фильтр-прессах; осадок с фильтр-прессов поступает в чан для обработки раствором серной кислоты. Обработанный осадок шихтуется и плавится. Извлечение золота комбинированным процессом составляет 85%.

§ 41. Специальные методы гидрометаллургической обработки золотых и серебряных руд

При цианировании руд, в которых присутствуют медные минералы, расход цианида сильно повышается и иногда превышает допустимый экономический предел. Так, например, присутствие в руде 0,1% реагирующей с цианидом меди вызывает расход чистого KCN от 3 до 4 кг/т или 2,3—3,0 кг/т NaCN (расход 3 кг/т относится к минералам одновалентной меди, а 4 кг/т — к двухвалентной).

Для снижения расхода цианида можно применить один из следующих методов: 1) понижение концентрации цианида в растворах, употребляемых при цианировании; 2) выщелачивание меди из окисленных медных минералов другими растворителями до цианирования или после окислительного (сульфатизирующего) обжига; 3) регенерация цианистых растворов (после осаждения из них золота); 4) предварительный ферритизирующий обжиг; 5) удаление медных минералов флотацией и последующее цианирование обезмеженного продукта; 6) флотация с выделением медно-золотого концентрата.

При обработке руд с предварительным обогащением флотацией получают медный концентрат, направляемый в плавку, и отходы либо отвальные, либо содержащие количество золота, достаточное для извлечения цианированием.

Характерной особенностью взаимодействия цианистых растворов с медными минералами¹ является значительное снижение расхода цианида при понижении концентрации растворов. Извлечение золота слабыми растворами, как известно, вполне осуществимо. В некоторых случаях применение слабых растворов возможно при условии периодического их подкрепления для поддержания концентрации, соответствующей условию растворения золота. Цианирование после крупного помола с применением чрезвычайно слабых для выщелачивания просачиванием цианистых растворов возможно при достаточно пористых рудах

¹ В. Р. Хохлов. Труды Иркутского горно-металлургического института, 1956, вып. 11, М. Д. И в а н о в с к и й. Сб. научн. тр. Минцветметзолото, 1957, № 27, стр. 52.

и частицах золота весьма малых размеров. Выщелачивание всей массы руды после дробления без предварительного отделения ила обеспечивает низкую стоимость всей обработки бедной медь-содержащей руды.

В некоторых случаях (кварцевые, силикатные руды) медь удаляют до цианирования выщелачиванием слабым раствором серной кислоты. Извлеченную медь можно попутно получать в чистом виде цементацией. Для выщелачивания меди до цианирования из карбонатной руды, требующего больших расходов кислоты, можно применять аммиачный способ. Предварительное выщелачивание меди возможно, если она присутствует в виде окисленных минералов или в самородном состоянии.

Для предварительной обработки золотых руд, содержащих сульфиды меди, возможно применение обжига, который может быть низкотемпературным — сульфатизирующим — или высокотемпературным — ферритизирующим. После сульфатизирующего обжига медь выщелачивают водой. Ферритизирующий обжиг переводит медь в нерастворимое в цианистых растворах соединение — метаферрит окиси меди $\text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Комбинированный процесс гидрометаллургической обработки, как показывают исследовательские работы, может быть применен для обработки окисленных медно-золотых руд.

Первый вариант такой обработки состоит в выщелачивании меди серной кислотой с последующим извлечением золота цианированием хвостов медного выщелачивания. При повышенном расходе цианида последний регенерируется отработанным электролитом (после осаждения меди электролизом), содержащим наряду с серной кислотой соли окисного железа.

Второй возможный вариант состоит в выщелачивании меди серной кислотой и цементации железом непосредственно из пульпы.

Цементная медь, нерастворившиеся сульфиды и золото флотируются с получением коллективного медно-золотого концентрата¹.

Мышьяковистые и сурьмянистые золотые и серебряные руды

Простые сульфиды сурьмы и мышьяка легко растворяются в цианистых растворах в виде окси и сульфосолей мышьяка и сурьмы (MeO_3^{3-} , MeS_3^{3-}).

Сульфосоли поглощают значительное количество кислорода вследствие легкой окисляемости, а также образуют пленки на металле, что затрудняет растворение золота.

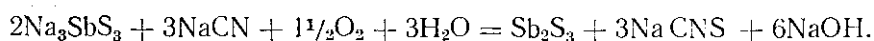
¹ Этот процесс в разных вариантах разрабатывался для сульфидно-окисленных медных руд и пиритных огарков проф. В. Я. Мостовичем, проф. В. А. Ванюковым и др. см. В. Я. Мостович. Сб. тр., ОНТИ, 1936.

Такие минералы, как реальгар, аурипигмент, стибнит, взаимодействуют со щелочами с образованием мышьяковистокислых и сульфомышьяковистых соединений.

Если в руде присутствуют сульфидные сурьмянистые минералы, то сульфид сурьмы переходит в раствор под действием щелочи:



При переходе сернистой сурьмы в раствор в форме щелочного сульфоантимонида поглощается кислород вследствие окисления серы с образованием роданистой соли и выпадением из раствора сернистой сурьмы:



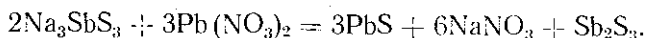
Сульфид сурьмы растворяется в щелочи и поглощает кислород до перевода всей сурьмы в соль сурьмянистой кислоты. То же происходит при растворении простых сульфидов мышьяка.

Для повышения извлечения золота из руд, содержащих легко растворимые в щелочных растворах сульфиды сурьмы и мышьяка, можно применить ряд методов.

Первым из них является цианирование при пониженном содержании щелочи в растворах (ниже 0,02%) или при полном отсутствии ее, а также при возможно более низкой концентрации свободного цианида для уменьшения растворения сульфидов сурьмы и мышьяка.

Второй метод состоит в усиленной продувке воздуха, способствующей окислению сернистого натрия в цианистом растворе.

Третий метод — применение свинцовых солей, вводимых в виде раствора азотнокислого или уксуснокислого свинца и в виде глета или использованных капелей. При этом щелочные сульфоарсениды и сульфоантимониды разлагаются с образованием сернистых свинца и сурьмы:



Вследствие этого в присутствии солей свинца в раствор перейдет только щелочная соль сурьмянистой кислоты.

Четвертый способ — выделение мышьяковистого или сурьмянистого концентрата с последующей специальной обработкой. При этом концентрация может быть как вспомогательной, когда выделяется упорная фракция руды, а хвосты обрабатываются по более или менее обычному процессу, так и полной, когда в концентрат вместе с упорной фракцией руды переводится практически все золото с получением отвальных по золоту хвостов.

Концентрат можно предварительно обжечь с получением из мышьяковых руд белого мышьяка As_2O_3 . Если дальнейшее извлечение золота и серебра производится цианированием, необ-

ходимо придерживаться определенного режима обжига, в противном случае частицы благородных металлов становятся трудно доступными для раствора, так как на их поверхности образуются нерастворимые пленки арсенатов свинца и железа.

Особенно трудно вести цианирование, если в концентрате присутствует свинец. При содержании 2—5% свинца дальнейшее извлечение золота цианированием невозможно.

Значительно улучшить извлечение при цианировании можно, добавляя известь перед обжигом. Известь дает возможность устранить образование на поверхности частиц металла пленок арсенатов свинца и железа. Получающиеся арсенаты кальция менее опасны для извлечения, чем арсенаты свинца и железа, так как не образуют плотной пленки, закрывающей поверхность золота. Известь можно также замешать в обожженный материал перед цианированием, после чего огарку, смешанному с известью, нужно дать выстояться в течение довольно длительного времени.

Для обжига мышьяковистых концентратов с добавлением извести перед цианированием следует рекомендовать температурный интервал 400—500°; при этом длительность обжига не должна быть значительной. Температуру обжига серебряных руд необходимо поддерживать ниже 600°. В присутствии сурьмы требуется более высокая температура обжига, чем в присутствии мышьяка. Однако выше 650° серебро может перейти в продукты обжига, трудно поддающиеся выщелачиванию. Иногда применяется обжиг при температуре 600—725°. Кроме того, может оказаться полезным высокотемпературный обжиг после сульфатизирующего. После обжига при температуре 600—725° перед цианированием рекомендуется обработка слабым раствором серной кислоты.

Присутствие сурьмы весьма вредит цианированию после обжига, причем извлечение снижается более, чем в присутствии мышьяка. Повышение содержания сурьмы в обжигасмом материале затрудняет удаление ее возгонкой или переводом в сурьмянокислую соль кальция, поэтому при избытке сурьмы в обжигаемом материале извлечение понижается даже при добавлении извести перед обжигом.

Ввиду многих трудностей, возникающих вследствие обжига, целесообразнее вести цианирование после тонкого измельчения сырого концентрата без предварительного обжига. Ряд исследовательских работ и производственная практика показывают хорошее извлечение золота. Особенно нецелесообразно обжигать руды или концентраты, когда золото и серебро ассоциированы со свинцовыми минералами, содержащимися в мышьяковистых или сурьмянистых рудах, так как образующиеся свинцовые соединения легкоплавки.

В современной практике обжиг арсенопиритных золотосодержащих концентратов ведется в кипящем слое. В Кохенур Вилленс это повысило извлечение золота с 78—80 до 92—95% и снизило стоимость переработки почти на 20%. В Канаде, Африке и Бразилии построены улучшенные двухкамерные печи для обжига пиритно-мышьяковых концентратов в кипящем слое.

Переход сурьмы и мышьяка в раствор при цианировании¹ приводит к накоплению их в осадке при осаждении цинком. При переходе мышьяка в состав цианистых осадков должны быть приняты меры предосторожности, так как газы и пары, выделяющиеся при обработке осадка серной кислотой, могут содержать ядовитые мышьяковистый водород AsH_3 и сурьмянистый водород SbH_3 . Присутствие сурьмы в осадке затрудняет его плавку.

Иногда во избежание растворения сурьмы применяется выщелачивание просачиванием растворами пониженной концентрации (0,05% KCN) при крупном помоле.

Теллуристые золотые и серебряные руды

Для устранения трудностей при цианировании, а иногда для комплексного использования сырья, возможно предварительное выщелачивание сурьмы едкой щелочью или сернистым натрием.

В теллуристых рудах большая или меньшая часть золота и серебра химически связана с теллуром. Соединения золота с теллуром труднее растворяются в цианистом растворе, чем металлическое золото. В некоторых случаях золото, находящееся в сульфидных минералах, оказывается еще более упорным, чем теллуристое. Поэтому извлечение золота из сульфотеллуристых руд представляет довольно сложную задачу.

Исходя из свойств теллуридов золота и характера нахождения золота в сульфидных минералах, можно определить следующие пути обработки сульфотеллуристых руд: 1) непосредственное цианирование после тонкого измельчения; 2) флотация с последующей переработкой сульфотеллуристого концентрата на пирометаллургическом заводе или специальным цианированием; 3) обжиг намертво руды или концентрата для полного удаления теллура или серы с последующим цианированием; 4) бромоцианирование, состоящее в обработке сульфотеллуристой руды цианистыми растворами в присутствии бромистого циана.

Непосредственное цианирование основано на свойстве теллуридов золота растворяться при цианировании после тонкого измельчения, в результате которого относительная

¹ USA. Bureau of Mines, Rep. of Investig, № 3064; И. Н. Плаксин, М. Д. Ивановский. Сб. тр. Минцветметзолото, Металлургиздат, 1940, № 9 и 1955, № 25. Г. В. Кузмичев, И. Н. Плаксин. То же, 1957, № 27.

поверхность вещества сильно увеличивается. Для извлечения золота применяют тонкое измельчение, дающее 99% — 74 μ . Кроме того, при цианировании применяют: 1) более продолжительное выщелачивание пульпы (в течение 36—40 час.); 2) высокое разбавление пульпы; 3) высокую щелочность раствора; 4) значительное число перемем цианистого раствора; 5) усиленное продувание воздуха; 6) добавление перекиси натрия, способствующей разложению теллуридов и растворению золота; 7) удаление части обеззолоченного раствора, содержащего вещества, вредные для цианирования (замена этого раствора в первой стадии фильтрации водой для промывки кеков).

При добавлении перекиси натрия (200—450 г/т) повышается извлечение золота и устраняются затруднения при плавке, заключающиеся в образовании штейна и в выделении паров теллура.

В дополнение к непосредственному цианированию из общего цикла цианирования иногда выделяют сульфотеллуристый концентрат для специальной обработки цианированием. Для этого устанавливают флотацию между первым и вторым циклами измельчения. В случае применения предварительного обжига руду (или концентрат) измельчают до 0,5 мм, подвергают окислительному обжигу намертво и затем тонко измельчают. Обоженный и доизмельченный продукт поступает на цианирование, перед которым иногда проводят амальгамацию.

Теллуриды золота плавятся значительно ниже температуры красного каления, поэтому серьезные потери золота при обжиге могут возникнуть в результате поглощения их подом обжиговой печи. Расплавившиеся теллуриды могут остаться в обжигаемом материале, тогда при дальнейшем нагревании теллур будет частично улетучиваться и частично окисляться до тоже улетучивающейся окиси теллура TeO_2 . Плавающие в процессе обжига теллуриды золота превращаются в довольно крупные корольки, которые с трудом растворяются при цианировании (если только перед последним не выделяется крупное золото).

Для обжига сульфотеллуристых концентратов применяют одноподовые печи с механическим перегреванием. Их строят двух типов: 1) для меньшей производительности — одинарные стационарные; 2) для большей — двойные стационарные.

Обжиг сульфидных и теллуристых руд и концентратов применяется в том случае, когда недалеко от предприятия имеется дешевое топливо. Если в руде содержится значительное количество углекислых солей кальция, магния и железа, то при обжиге будет выделяться углекислый газ и не исключена возможность спекания; это затрудняет процесс обжига.

При бромацианировании довольно тонко измельченную руду выщелачивают цианистым раствором, перемешивают, после чего

добавляют бромистый циан. Перед бромацианированием выделяют крупное золото на ворсистых шлюзах или амальгамацией. Первый период выщелачивания, состоящий в обработке раствором одного цианида, продолжается в течение достаточно длительного времени.

Затем производят выщелачивание цианистым раствором, к которому периодически прибавляют бромистый циан в количестве около $\frac{1}{3}$ от содержания цианистого натрия. Щелочность раствора во время этого процесса должна быть по возможности более низкой для уменьшения расхода бромистого циана, который разлагается щелочью. По окончании обработки добавляют известь для ускорения отстаивания пульпы.

Золото-селенистые руды

Для обработки этих руд требуется видоизмененная схема.

Селен, переходя в раствор при цианировании, ухудшает осаждение цинком, покрывая последний пленкой; поэтому необходимы меры для устранения его вредного влияния при осаждении. В настоящее время селен, как и теллур, является весьма ценным элементом для полупроводниковой техники, и комплексная переработка золото-селенистых руд — важная задача ближайшего будущего¹.

Для извлечения селена из золото-селенистых руд, электролитных шламов и других видов сырья разработан² процесс, состоящий в выщелачивании селена раствором хлорной извести или хлорплатистокислотного натрия. Выщелачивание во избежание растворения золота нужно вести в слабощелочном (0,07%) растворе. Из отфильтрованного раствора селен осаждают сернистым газом или железом при подкислении раствора. При малом содержании селена, не имеющем значения, во избежание трудностей при осаждении золота не следует применять цинковую стружку, так как с поверхности частиц пыли осадок при перемешивании легко удаляется. При осаждении золота древесным углем селен не вызывает затруднений. При наличии селена в руде следует несколько повышать концентрацию цианида NaCN в растворах; она должна быть не меньше 0,08—0,1%.

Углистые и графитистые руды

Для обработки этих руд применяется специальный процесс вследствие значительного осаждения при цианировании золото-сиеродистой соли на поверхности углеродистых включений.

¹ О технических свойствах селена и теллура см. Д. М. Юханов, Производство селена и теллура, Металлургиздат, 1955.

² И. Н. Плассин, Н. А. Суворовская, А. В. Астафьева, ЖПХ 1946, т. 19, № 7.

Имеются следующие специальные методы обработки углистых (графитистых) руд.

Флотация для выделения более упорной части руды. Получаемый при этом флотационный концентрат может быть либо подвергнут обжигу и цианированию, либо направлен в плавку. Хвосты после флотации или цианируются, или (при полной флотации) идут в отвал. Иловая фракция хвостов фабрики Мозер Лод после цианирования содержала еще значительное количество золота, так как в ней находилось 1,5—3% углистых включений. Поэтому после извлечения крупного и свободного золота амальгамацией применялась флотация для выделения в концентрат углистой части и сульфидов. Хвосты флотации всей пульпы или иловой фракции могли быть получены с отвальным содержанием золота. Для песка непосредственное цианирование могло быть применено в том случае, если в песковой части хвостов еще оставалось достаточное количество золота.

Обработка флотационного концентрата производилась цианированием после обжига при температуре не выше 600°.

Обработка руды раствором сернистого натрия, следующая за цианированием, применяется к золотым рудам, содержащим углистые включения. Например, на одном заводе цианирование руды было затруднено осаждающим действием углистых включений, вследствие чего хвосты после цианирования содержали значительное количество золота.

Для извлечения золота, которое оставалось в хвостах после цианирования в форме золотосинеродистой соли, адсорбированной углистыми включениями, была применена обработка хвостов раствором сернистого натрия. Дополнительное извлечение этим процессом золота, оставшегося в хвостах после цианирования, достигало 50%.

Отрицательной стороной процесса является возможность нападения сернистого натрия в рабочие цианистые растворы, а также разрушение дерева и металла при действии сернистого натрия. Сернистые щелочи, попадающие в цианистый раствор, могут вызвать значительное понижение скорости растворения металла и извлечения его при цианировании.

Цианирование в присутствии керосина, масел и других реагентов, покрывающих поверхность углистых включений слоем, предотвращающим осаждение золота. Применение масел для обработки углистых руд было предложено Дорфманом. Он рекомендовал применять перед цианированием обработку углистой руды перемешиванием с небольшим количеством смолы от перегонки каменного угля или от производства газа. Метод предусматривает цианирование руды, содержащей углистые вещества, после предварительного перемешивания.

вания с небольшим количеством флотационного масла, предотвращающего осаждение золота и серебра при цианировании.

Для этой же цели применяли керосин при цианировании углистых сланцев (до 5% углерода). Керосин заливали в шаровую мельницу, затем пульпу обрабатывали по обычной схеме. Действие керосина способствовало значительному снижению содержания золота в хвостах после цианирования. Расход цианида остался тем же, и пенообразование не усилилось.

Излишнее добавление керосина в пульпу может привести к значительному обеднению растворов кислородом, в результате чего растворение золота понизится.

В некоторых случаях затруднения при цианировании были устранены следующим образом: руду измельчали в присутствии извести и керосина, после чего флотировали с сосновым маслом. Графит извлекался во флотационный концентрат, который направляли в плавку. Хвосты флотации подвергали цианированию, которое давало извлечение золота около 99%. Хорошие результаты получали при цианировании графитистых руд с добавлением 20 г/т керосина, при этом поддерживали минимальную щелочность во избежание загрязнения раствора и ухудшения осаждения золота. Кроме того, возможно применение керосина по способу, который состоит в выделении графита в пену, образующуюся при перемешивании пульпы. Этот способ может оказаться неприменимым вследствие наличия в руде золотосодержащих сульфидов, переходящих в пену. На некоторых амальгамационных фабриках, где в рудах присутствуют графитистые включения, повышается вынос ртути из чаши и потери ее вместе с золотом в хвостах.

Советскими учеными [Плаксин и Журлов (1928—1931 гг.), Ванеев и Оглодков (1934—1937 гг.), Ясюкевич (1934—1939 гг.), Максимов (1934—1937 гг.)] проведен ряд работ по изучению воздействия углистых веществ на цианирование. В результате этих работ расширены теоретические основы данной области цианирования и развиты методы гидрометаллургической обработки и флотационного обогащения руд советских месторождений.

Комплексная переработка золотых руд

Наиболее характерны методы совместного извлечения золота, меди и мышьяка. Кроме того, возможно извлечение осмистого иридия, селена, теллура, свинца. В золотых рассыпах встречаются олово, торий, церий, алмазы. В последнее время, особенно в Южной Африке, внимание привлечен находящийся в золотых рудах уран. Конгломераты Рэнда, являющиеся наиболее крупным источником добычи рудного золота, представляют в значительной своей части также урановую руду с невысоким, но устойчи-

вым содержанием урана. Благодаря этому не только руды, но и отвалы их переработки, накопившиеся за много лет, явились сырьем для ряда гидрометаллургических заводов урановой промышленности. На этом сырье создалась крупная промышленность, занимающая в настоящее время в капиталистических странах второе место в ряду производства урана.

Схемы комплексной переработки руд благородных металлов можно разделить на следующие три группы: 1) совместное извлечение разных металлов в один концентрат; примером является извлечение меди и золота в один концентрат по комбинированному флотационно-гидрометаллургическому процессу; 2) последовательное применение двух взаимосвязанных процессов, например окислительно-сульфатизирующий обжиг медно-золотого концентрата с выщелачиванием меди слабым раствором серной кислоты, за которым следует извлечение золота цианированием; 3) последовательное применение двух не связанных между собой процессов, например цианирование золотой руды и извлечение урана из отходов цианирования раствором серной кислоты.

Комплексная переработка руд и песков россыпных месторождений благородных металлов значительно повышает экономические показатели основного производства и открывает дополнительные ресурсы производства их спутников. Также весьма значительное количество благородных металлов может быть получено при переработке медно-никелевых, медных, свинцово-цинковых и других руд цветных металлов.

В качестве ближайших спутников благородных металлов должны быть отмечены селен и теллур, производство которых как полупроводников в настоящее время имеет большое значение для развития новой техники¹.

Автоклавный метод переработки золотосодержащих сульфидных полиметаллических концентратов

Для переработки сложного сульфидного сырья одним из эффективных методов является автоклавное выщелачивание серной кислотой, водными аммиачными растворами, растворами едкого натра, соды и другими растворителями при высоких температурах (80—180°) и под давлением кислорода (1—20 ат) или воздуха.

¹ Селен во многих рудах связан преимущественно с серебром и палладием. То же наблюдается и в медно-никелевых шламах, получаемых электролизом. Термодинамически и аналитически этот вопрос в последнее время изучен О. С. Игнатьевым в Минцветметзолото. Исследование форм селена в шламах проведено В. К. Гусаковским в Ленинградском горном институте. О. С. Игнатьев, И. Н. Плаксин. Изв. Высш. Шк. Цветная металлургия, 1958, № 1.

Этим методом можно выщелочить из перерабатываемого сырья сульфидные и окисленные минералы, т. е. подготовить золотосодержащие концентраты к цианированию (раскрыть зерна золота, находящиеся в сульфидах, и удалить вредные примеси). Автоклавный процесс можно применить и для комплексной переработки сырья, т. е. для одновременного растворения минералов тяжелых металлов, золота и серебра в аммиачных растворах и растворах едкого натра. При действии этих растворов на сульфиды образуются тиосульфаты.

Работы по выяснению кинетических закономерностей выщелачивания минералов под давлением газов были начаты в первой половине XX в. Установлено, что абсолютная скорость реакции окисления различных минералов кислородом пропорциональна корню квадратному из парциального давления кислорода:

$$V_o = k \cdot A \cdot P_o^{1/2},$$

где k — константа;

A — поверхность частиц руды;

P_{O_2} — парциальное давление кислорода.

Влияние температуры на скорость реакции выражается уравнением Аррениуса:

$$\frac{d \ln K}{dT} = - \frac{E}{RT^2},$$

где K — константа скорости;

T — абсолютная температура;

E — кажущаяся энергия активации;

R — универсальная газовая постоянная.

В последнее время работы ряда иностранных ученых посвящены автоклавному выщелачиванию урана из руд и некоторых цветных металлов из концентратов¹.

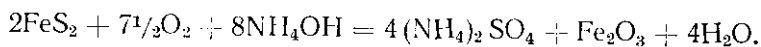
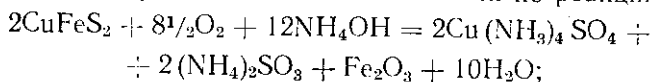
В США и Канаде² строятся и работают несколько заводов по переработке урановых руд и сложных сульфидных концентратов с применением для этого автоклавного выщелачивания.

В работе И. Н. Плаксина и А. И. Синельниковой установлено полное окисление и растворение меди из сульфидных медно-пиритных и медно-свинцово-цинково-пиритных золотосодержащих концентратов при автоклавному выщелачивании 26%-ным раствором аммиака в течение 10—12 час. при 80—100° и давлении кислорода 5—20 ат. Окисление и выщелачивание сульфидных минералов в этих условиях протекает по следующим реакциям:

¹ Journal of Metals, II, 1957, p. 280, Форвард. Ж. П. X. 1957, № 1.

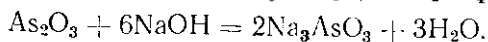
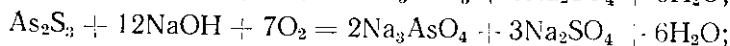
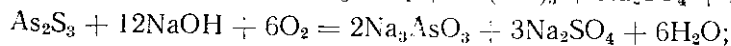
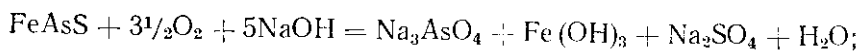
² Например, строится завод в Форт Саскачеване (Канада) компанией Шеррит-Гордон.

Халькопирит и пирит в автоклаве окисляются по реакциям:



Галенит переходит в плюмбоярозит $\text{PbSO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times 4\text{Fe}(\text{OH})_3$ и остается в кске. Сфалерит окисляется, и извлекается около 90% цинка.

Окисление и выщелачивание арсенопирита, аурипигмента и окисленных соединений мышьяка до 98% происходит при автоклавном выщелачивании концентратов 18%-ным раствором NaOH в течение 10—12 час. при 115—117° и давлении кислорода 10—15 ат по следующим реакциям:



Золото и серебро растворяются при автоклавном выщелачивании сульфидных концентратов в водных растворах аммиака и едкого натра при 180° и давлении кислорода 10—20 ат. Можно предположить, что растворителем являются тиосульфаты, образующиеся в процессе автоклавного разложения пульпы, так как известно, что при гидрометаллургическом процессе извлечения серебра из руд водными растворами гипосульфита¹ в присутствии кислорода мелкое золото также растворяется.

Растворение золота в процессе Русселя основано на образовании серноватистокислых соединений.

Осаждение золота и серебра из аммиачных растворов можно производить сульфогуглем² или ионообменными смолами, например аниситом АН-18.

Возможность применения нового растворителя — тиокарбамида для извлечения золота из руд сложного состава

Как указывалось ранее, золото и серебро растворяются в слабокислых растворах тиокарбамида в присутствии небольших количеств окислителя с образованием комплексных соединений.

¹ И. Н. Плаксин. *Металлургия золота, серебра и платины*, ч. I, 1935, стр. 26, И. А. Каковский. *Изв. АН СССР, ОТН*, 1957, № 7.

² С. И. Соболев, В. И. Спиридонова, и Х. А. Курумчин. «Цветные металлы» 1956, № 4, стр. 7.

Этот процесс хорошо происходит в слабоокислой, предпочтительно — сернокислой среде ($0,1—0,5\%$ H_2SO_4) при концентрации тиокарбамида $0,3—0,7\%$ в присутствии от тысячных до десятых долей процента окислителя. В качестве окислителя в тиокарбамидном процессе может быть применен ряд веществ, среди которых: перекись натрия, перекись водорода, хлорное железо, сернокислая соль окисного железа; особенно эффективно идет растворение в присутствии последней.

Примеси в растворах солей металлов, образующих с тиокарбамидом комплексные соединения, понижают скорость растворения золота как вследствие падения концентрации растворителя, так и образования пленок на металле. Это особенно заметно в случае присутствия меди в растворе. Во избежание вредного влияния меди необходимо ее предварительно выщелачивать. Так, из кедабекской руды, содержавшей около 1% меди, после предварительного обезмеживания 1% -ным раствором серной кислоты в течение 6 час. достигнуто извлечение тиокарбамидом 89% золота.

Тиокарбамидный процесс может оказаться особенно пригодным для извлечения золота из сурьмянистых руд и концентратов, так как при извлечении золота раствором тиокарбамида сурьма не переходит в раствор и не вызывает таких затруднений, какие возникают при цианировании. В качестве примера можно привести результаты извлечения золота из бадейской сурьмяной руды, содержащей около 1% сурьмы (по работе М. А. Кожуховой). Выделение золотой головки на концентратном столе и применение тиокарбамидного процесса дает возможность достигнуть общего извлечения гравитационным обогащением и выщелачиванием $95,8\%$.

§ 42. Обработка серебряных руд цианированием

Извлечение серебра цианированием имеет много общего с цианистым процессом извлечения золота.

Концентрация цианида в растворе при извлечении серебра должна быть выше, чем при извлечении золота, так как содержание серебра в рудах, подвергаемых цианированию, исчисляется сотнями граммов на тонну. Контакт руды с раствором при цианировании серебра более длителен, чем при цианировании золота.

В результате этого расход цианида более высок, чем при обработке золотых руд.

Концентрация цианида должна быть особенно высока при цианировании серебра, содержащегося в рудах в форме сульфида (обычно в пределах $0,2—0,6\%$ NaCN).

Для успешного извлечения серебра требуется тонкое измельчение руды, поэтому обработка серебряных руд в большинстве случаев ведется иловым процессом. Выщелачивание просачиванием применимо только для обработки мелкого песка или продукта хлорирующего обжига. Для успешного цианирования при наличии в руде сульфида серебра необходима усиленная аэрация пульпы и растворов. Кроме того, иногда добавляют свинцовые соли, чем достигают удаления растворимых сульфидов, которые могли бы вызывать частичное осаждение сернистого серебра.

Цианирование серебряных руд иногда бывает весьма длительным при содержании сульфидов. Даже при иловом процессе для растворения серебра нередко требуются 2—3 дня. Наряду с этим при обработке окисленных руд наблюдается довольно быстрое растворение серебра, требующее всего 10—20 час. и меньше.

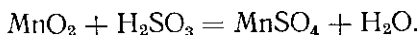
Наиболее благоприятным для цианирования является хлористое серебро, вследствие чего сульфидные серебряные руды в некоторых случаях цианируются после предварительного хлорирующего обжига. Применение хлорирующего обжига может иметь успех при наличии в окисленных рудах аргентоярозита, тетраэдрита, сульфосурьмяных и сульфомышьяковых соединений серебра. Однако хлорирующий обжиг как подготовительная к выщелачиванию операция повышает стоимость обработки руды. Кроме того, появляется необходимость улавливать серебро из отходящих газов, так как в виде хлорида оно при обжиге легко улетучивается. Схема обработки руды на заводе с производительностью 200 т/сутки хлорирующим обжигом, выщелачиванием водой и цианированием была применена вследствие того, что гравитационное обогащение и флотация не могли дать удовлетворительных результатов при обработке данной руды, так как в ней присутствовал аргентоярозит $\text{Ag}_2\text{O} \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а на поверхности металлических вкраплений золота и серебра имелись пленки. Как подготовительную операцию проводят хлорирующий обжиг смеси окисленных и сульфидных руд с 8% поваренной соли, за хлорирующим обжигом следует выщелачивание водой, подкисленной сернистым газом, а затем — цианирование просачиванием.

Процесс с введением хлорирующего обжига перед цианированием включает обжиг смеси окисленных и сульфидных руд с солью (без введения особого топлива) и последующее выщелачивание. Выщелачивание в чанах осуществляется только просачиванием; при этом сначала выщелачивают водой и раствором сернистого газа, а затем цианистым раствором.

Другим способом извлечения упорной разности серебра из окисленных руд, например марганцовистых, является обработка их сернистым газом перед цианированием для разложения марганцовистых минералов. При этом серебро освобождается от

связи с MnO_2 , которая растворяется при действии сернистой кислоты.

Эти руды измельчают в воде и обрабатывают сернистым газом для растворения марганцовистых минералов:



Марганец высаживают из раствора известковым молоком¹ в виде гидрата окиси, после этого через пульпу усиленно продувают воздух для удаления сернистого газа и окисления марганцовистых соединений и других компонентов, которые могут вызвать затруднение при дальнейшем цианировании. Таким образом, серебро переводится в состояние, доступное растворению при цианировании, а соединения марганца — в безвредную для цианирования форму. Подготовленная пульпа, полученная из марганцовистой руды, направляется на фабрику в общий цикл цианирования вместе с остальной рудой.

Возможным для извлечения серебра из марганцовистых руд является также процесс, основанный на восстановлении упорных окисленных минералов серебра нагреванием в восстановительной атмосфере. При этом высшие окислы марганца восстанавливаются до закиси марганца. Последующее охлаждение ведут с таким расчетом, чтобы избежать обратной реакции окисления с образованием высших окислов. Применение этого процесса дает возможность повысить извлечение серебра с 60 до 88—96%.

Из руд, содержащих серебро в виде мышьяковистых и сурьмянистых соединений, также трудно извлечь его цианированием. Аналогично обработке золотых руд эти трудности можно преодолеть, выделяя концентрат. Высокое извлечение серебра из мышьяковистых и сурьмянистых минералов цианированием было достигнуто при перемешивании пульпы с металлическим алюминием в растворе едкого натра, после этого пульпу фильтровали, а затем цианировали. В процессе предварительной обработки серебро и некоторая часть сурьмы и мышьяка восстанавливаются выделяющимся водородом до металлического состояния, после чего металлическое серебро легко растворяется при цианировании.

Для богатых серебряных руд может быть применен комбинированный процесс амальгамации и цианирования в трубной (галечной) или стержневой мельнице, который дает хорошие результаты. Обрабатываемая этим методом руда содержала самородное серебро и аргентит вместе с мышьяковистыми соединениями никеля и кобальта. Обработку вели 9 час. при значи-

¹ Аналогичный метод извлечения марганца применяется при гидрометаллургической переработке марганцевых руд.

тельной аэрации в мельнице. Из мельницы пульпу с амальгамой переводили в чан-отстойник; отделенную амальгаму отжимали и отгоняли. Серебро из цианистого раствора вначале осаждали цинком и алюминием; извлечение серебра при этом достигало 98,5%.

Серебро из цианистых растворов осаждают: 1) цинковой пылью с предварительным обескислороживанием растворов; 2) алюминиевой пылью и 3) сернистым натрием.

При осаждении цинковой пылью растворы, получающиеся при цианировании и содержащие серебро, делят на две части. К первой прибавляют цинковую пыль в количестве, необходимом по теоретическому расчету; при этом полного осаждения серебра не происходит, и эта часть раствора возвращается в аппараты для выщелачивания. Из другой части растворов серебро осаждают избытком цинковой пыли; полученный обессеребренный раствор употребляется для промывки кеков на поверхности фильтров.

Осаждение серебра сернистым натрием применяли при цианировании чисто серебряных руд. Кроме цианирования, для извлечения серебра из хлоридов, а также из других исходных материалов, после хлорирующего обжига применяют тиосульфат и хлориды. Это имеет некоторое применение для переработки различных отходов, содержащих серебро.

§ 43. Хлоринация золотых и платиновых руд

Хлоринация как гидрометаллургический метод извлечения золота из руд и концентратов широко применялась в золотой промышленности в течение второй половины XIX в. Возможность применения хлоринации для извлечения золота была указана М. В. Ломоносовым в его книге «Первые основания металлургии или рудных дел» (1763 г.).

Экспериментальные работы по извлечению золота хлором были проведены в 1848 г. Платнером. Первая заводская хлоринационная установка была построена в 1849 г.

Наибольшего развития хлоринация достигла в последние годы прошлого века. С широким введением цианирования применение ее значительно сократилось. Начиная со второго десятилетия XX в., она повсеместно оставлена. В последние годы разрабатывались новые направления в области применения хлора к извлечению благородных металлов¹.

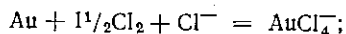
Хлорирующий обжиг в атмосфере хлора как метод гидрометаллургического извлечения платиновых металлов из платиновых концентратов в значительно меньших масштабах возродился недавно в Южной Африке.

Кроме того, в применении к полиметаллическим концентратам и рудам извлечение золота хлором может приобрести значение в качестве процесса, дополняющего извлечение других ценных компонентов полиметаллического комплекса. В этой области Г. П. Уразовым, Д. М. Чижиковым, Д. П. Богацким и И. С. Морозовым разработан ряд методов хлорирования руд цвет-

¹ К ним относятся: электрохлоринация (В. И. Максимов), хлоридоотгонка (Б. Н. Лебедев) и исследования в Колумбийском университете (Д. Л. Пушнен).

В. И. Максимов. Электрохлоринация руд благородных металлов, Металлургиздат, 1956.

ных металлов¹. При хлорировании газообразным хлором золотые руды нужно увлажнять, если в них не содержится достаточного количества влаги. Растворение золота как при цианировании, так и при хлоринации термодинамически определяется энергией образования комплексной соли. Это объясняет эффективность хлоринации золота лишь в присутствии некоторого количества воды (образуется золотохлористоводородная кислота):



для этой реакции:

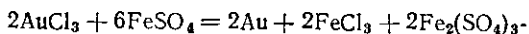
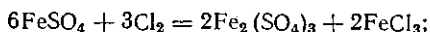
$$\Delta F^\circ = -27,3 \text{ ккал.}$$

Обычно добавление 4—5% воды от веса хлорируемого материала оказывается достаточным. Содержание влаги при пропитывании нагрузки чанов газообразным хлором не должно превышать 12%. Значительный избыток влаги может помешать хлорированию руды, механически прекратив доступ хлора через поры к поверхности частиц извлекаемого металла.

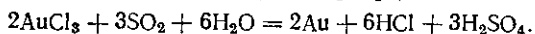
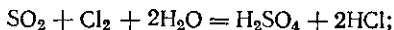
Золото, содержащее примесь меди или других неблагородных металлов, растворяется при хлоринации очень быстро. Небольшие количества серебра также способствуют этому, но присутствие в золоте 10% серебра и выше вызывает образование нерастворимой пленки хлористого серебра, прекращающей дальнейшее растворение золота. Во избежание этого производят хлорирующий обжиг для перевода серебра в хлористое серебро, которое можно выщелочить раствором поваренной соли, насыщенным хлором. Такой раствор одновременно выщелачивает серебро и золото. Серебро после хлорирующего обжига выщелачивали также раствором гипосульфита: при высоком содержании серебра — до хлоринации, при низком — после нее.

После хлоринации золото из растворов можно осадить по одному из следующих способов:

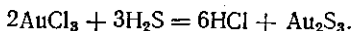
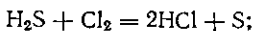
1. Сернокислым закисным железом нейтрализовать избыток хлора и осадить золото:



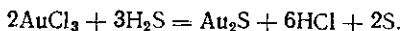
2. Сернистым газом:



3. Сероводородом:



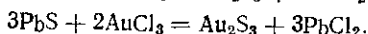
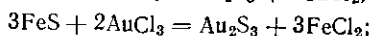
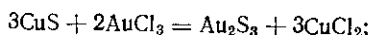
При этом надо заметить, что, хотя в результате последней реакции в основном образуется сульфид трехвалентного золота, наряду с ним образуется также значительное² количество сульфида одновалентного золота и серы:



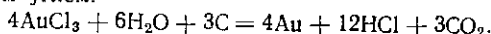
¹ Д. М. Чижилов. Хлорный метод переработки полиметаллических руд и концентратов, ОНТИ, 1936; Г. Г. Уразов. ЖПХ, 1936, № 12; Д. П. Богацкий. Сборник научных трудов Минцветметзолото, 1945, № 11, стр. 83.

² Можно даже совсем не получить сульфида трехвалентного золота (в зависимости от температуры раствора).

4. Осажденными из раствора сернистыми соединениями тяжелых металлов:



5. Древесным углем:



Для растворения крупных частиц золота при действии хлора требуется весьма длительный контакт; извлечение их может оказаться неполным. Ввиду этого перед извлечением хлоринацией крупное золото должно быть выделено амальгамацией или гравитационным обогащением. Перед хлоринацией сульфидных руд и концентратов необходимо вести предварительный обжиг намертво для удаления серы и обнажения металлического золота.

Затруднения, которые возникали при содержании в обжигаемом материале извести или талька (кремнекислой соли магнезия), устранялись иногда прибавлением при обжиге поваренной соли. Присутствие в обожженной руде сернокислого закисного железа весьма вредно при хлоринации, так как может вызвать осаждение золота, поэтому необходимо разлагать сернокислые соли при достаточно высокой температуре.

Хлоринацию газообразным хлором ведут в деревянных чанах с плотными крышками и ложными днищами. Ложные днища собраны из досок с отверстиями, на поверхность днищ насыпан гравий и песок.

Длительность контакта с хлором — в пределах 12—36 час. Если по истечении времени контакта с хлором окажется, что газ в чане над нагрузкой отсутствует, обрабатываемый материал опять пропитывают хлором. Наилучшее использование хлора достигается постепенным вытеснением избытка его, остающегося в чане, через выпускную свинцовую трубку, прикрепленную к верхней части стенки чана, в другой хлоринационный чан. Крышки чанов с внутренней стороны выложены свинцом и имеют резиновую прокладку. После заполнения чанов обожженной рудой крышки закрывают, и в чаны впускают хлор. Все чаны соединены свинцовыми трубками. Хлор подается под фильтр, пропитывает руду и проходит через трубку, присоединенную к чану, выше уровня загруженной руды. По этой трубке он проходит из первого чана под фильтр второго, что дает возможность более полно утилизировать хлор, оставшийся в предшествующем чане (или чанах). Вытеснение хлора производится при заполнении чана водой. Два соседних чана могут заполняться хлором последовательно и одновременно. После пропитывания нагрузки последнего чана хлором избыток его вытесняется в первый чан, и этим цикл завершается.

Надо заметить, что выщелачивание под давлением ускоряет процесс хлоринации. Расход хлора при хлоринации в чанах газообразным хлором составляет около 0,6% от веса обрабатываемой руды.

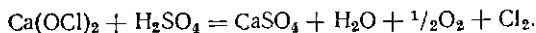
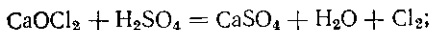
Хлоринация в бочках более эффективна, чем хлоринация в чанах. Бочка представляет собой вращающийся барабан, выложенный внутри свинцом, вместимостью от 1 т до 12—18 т.

Существенными признаками этого метода являются: 1) перетирание в бочке материала в процессе хлоринации; 2) повышенное давление хлора; 3) отсутствие необходимости получать хлор извне.

Перетирание частиц золота имеет существенное значение для удаления пленки хлористого серебра, образующейся на поверхности частиц.

Сначала в бочку заливают воду, затем вводят хлорную известь и сверху загружают обожженную руду. После этого на слой руды заливают необходимое количество серной кислоты и крышку, закрывающую люк, плотно затягивают болтами. Указанный порядок загрузки не дает возможности серной кислоте и хлорной извести реагировать до того момента, пока бочка не приведена во вращение.

Хлор в бочке получается по реакциям:



К концу обработки необходимо иметь значительный избыток хлора. Расход хлора зависит от состава хлорируемого материала и составляет 0,15--0,5% от веса обрабатываемого материала.

С развитием этого метода стали употреблять бочки довольно значительной вместимости (до 18 т).

Первоначально фильтры устанавливали в чанах под бочками. В дальнейшем бочки были усовершенствованы: в них установили фильтры. Фильтрующую перегородку располагают так, чтобы она была параллельна оси цилиндра и представляла в поперечном сечении хорду окружности бочки. Фильтр делается из листового свинца с мелкими отверстиями, зажимаемого между деревянными решетками. В других случаях его делают из асбеста и иногда из песка.

При хлоринации в открытых чанах раствор и реагенты подаются в них раздельно. Так, например, хлоринацию материала, подвергнутого предварительно хлорирующему обжигу, производили смесью хлорной (белильной) извести с серной или соляной кислотой. Более крупные частицы золота перед хлоринацией выделялись гравитационным обогащением.

На основании экспериментальных работ был разработан метод хлоринации, основанный на смешении поваренной соли, серной кислоты и марганцевокислого калия, но в таком соотношении, что раствор имел только слабый запах хлора и выделял последний только в контакте с рудой, содержащей золото или другой поглотитель хлора. Этот метод применяли для обработки сульфидной руды, подвергавшейся предварительному обжигу. Время обработки в среднем составляло 140 часов.

На предприятиях наиболее значительного масштаба хлоринацию вели в открытых чанах выщелачиванием хлорной водой. После сухого измельчения в шаровых мельницах до 0,8 мм руду обжигали во вращающихся цилиндрических печах, а затем выщелачивали в открытых четырехугольных длинных бетонных чанах вместимостью 100 т, покрытых внутри защитным слоем вара и смолы. Хлор пропускали через скрубберы, в которых получалась хлорная вода, накапливавшаяся затем в закрывающихся чанах. Из последних заполняли открытые чаны для выщелачивания просачиванием. Содержание хлора в растворе составляло 0,14%, а расход хлора — 1,3 кг/т, что соответствует около 1 м³/т раствора. Раствор заливали в таком количестве, чтобы уровень его был выше уровня руды. Контакт раствора с рудой для растворения золота продолжался 36—64 часа; после обработки хлорной водой содержащее чана промывали водой до прекращения реакции на золото (по пробе на FeSO₄).

Золото осаждали из растворов, пропуская их через угольные фильтры. Извлечение золота этим процессом в зависимости от характера руды составляло: 92,6% — из руды с более низким и 95% — из руды с более высоким содержанием золота.

Хлоринация платиновых руд введена в производственную практику после открытия платины в южноафриканских месторождениях платиносодержащих норитов. В этой руде, содержащей сульфидные минералы, довольно много платины находится в виде сперрилита PtAs₂, куперита PtS и других минералов, представляющих химические соединения. Палладий в этой руде находится также преимущественно в виде сернистых соединений, и содержание его в руде приблизительно равно содержанию платины.

Задача извлечения этих металлов была разрешена применением флотации с последующим хлорирующим обжигом концентрата в атмосфере

хлора. Выход концентрата на обогатительной фабрике составляет 5% от веса руды при извлечении 87% благородных металлов. Концентраты со столов и из флотационных машин отправляют на хлоринационный завод, работающий по схеме, представленной на рис. 108. Концентраты, содержащие

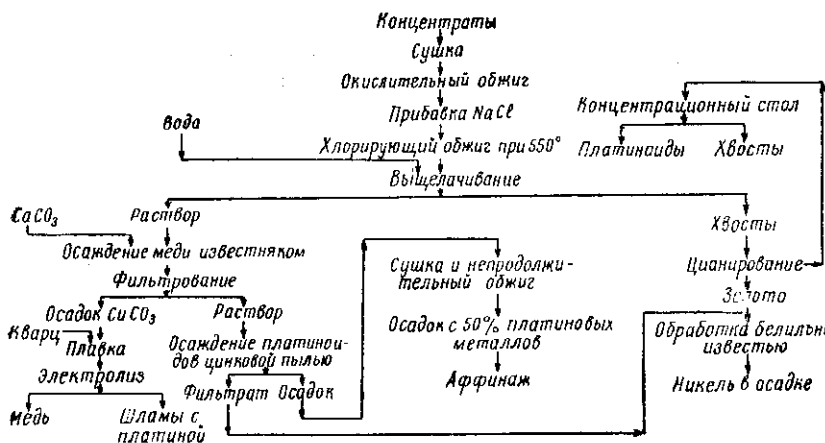


Рис. 108 Схема извлечения платиновых металлов из концентратов хлорированием

250—340 г/т платиновых металлов, поступают в печи для окислительного обжига. Обоженный концентрат смешивают с поваренной солью и подают в печи для хлорирования, которые наполняют хлором. В этих печах поддерживается температура 500—600°. Хлорирующий обжиг концентрата, расположенного на поду печей слоем 10 см, проходит в течение четырех часов; при этом расход хлора по отношению к концентрату составляет около 75 кг/т.

В присутствии поваренной соли платиновые металлы при действии хлора образуют комплексные соли¹: Na_2PtCl_6 ; Na_2PdCl_4 и Na_2IrCl_6 .

Печи для обжига отапливают углем, а печи для хлорирования — генераторным газом. При отоплении газом в достаточной степени возможна регулировка температуры хлорирующего обжига.

Экспериментальные работы² по хлорированию смеси окисленной и сульфидной руд, содержащих платину и палладий, показали возможность вести хлоринацию при температуре 500—550° при полном извлечении платины и палладия. Продолжительность хлорирования лабораторным путем была установлена в четыре часа. Минерал палладит PdO хорошо хлорируется в присутствии некоторого количества сульфидов.

Прохлорированный продукт выщелачивают слабым раствором соляной кислоты. При выщелачивании извлекаются металлы платиновой группы в

¹ При хлорировании платиновых металлов одной реакции образования хлорида для полного извлечения недостаточно. Необходимо образование комплексной соли, что термодинамически обеспечивает полноту хлорирования.

² И. Н. П л а к с и н и С. К. Ш а б а р и н. ЖГХ 1941, № 7—8; Известия АН СССР, ОТН, 1944, № 4—5.

виде хлороплатината, хлоропалладита и хлороиридата, а также медь и никель в форме хлоридов. Из раствора, полученного в результате выщелачивания, производят последовательное осаждение: 1) меди — известняком в виде основного карбоната; этот плотный зернистый осадок увлекает при образовании около трети платиновых металлов, перешедших в раствор при выщелачивании; 2) металлов платиновой группы — цинковой пылью; 3) в присутствии никеля — белильной известью.

Недоизвлеченные хлорированием крупные частицы платины извлекают на концентрационных качающихся столах, а для извлечения золота, остающегося в хвостах, применяют цианирование.

Осадок углекислой меди, содержащий платиновые металлы, поступает в плавку. Платиновые металлы окончательно выделяют из черновой меди при переработке анодного шлама, получаемого при электролизе.

Общее извлечение всех платиновых металлов хлорированием составляет 87%. Лучше извлекается платина (92%), хуже — иридий и другие платиноиды. Соотношение между отдельными платиновыми металлами, извлекаемыми хлорированием, может быть представлено следующим образом: 68—77% платины; 11—25% палладия и 1—7% других платиноидов.

Продукт, получаемый при осаждении, содержит 51,88% платины и 15,36% палладия.

Окончательное разделение этих металлов ведут на аффинажном заводе. Схема извлечения платиновых металлов из концентратов хлорированием показана на рис. 108.

Глава X

АФФИНАЖ

§ 44. Задачи плавки и специальные процессы

Использование благородных металлов в технике и в качестве валютных ценностей требует получения их в состоянии высокой чистоты. Это осуществляется путем аффинажа, производимого на специальных аффинажных заводах или в аффинажных цехах металлургических предприятий.

Современная техника аффинажа основана преимущественно на электролитическом разделении или на селективном осаждении химических соединений металлов. Наряду с этим иногда применяется очистка металла в процессе плавки реагентами, удаляющими примеси из состава аффинируемого металла, например хлором, серой, кислородом.

Основное сырье, поступающее в плавку перед аффинажем: 1) шлиховой металл, полученный при обогащении россыпей (золотых и платиновых); 2) металл, получаемый в результате обработки цианистых осадков, электролитных шламов и рафинирования чернового свинца; 3) металл, получаемый после отгонки ртути из амальгамы; 4) металлический лом технических и бытовых изделий.

Перед аффинажем металл, содержащий золото и серебро, расплавляют для получения однородного слитка. Эта плавка называется приемной. Она необходима для оценки состава металла и дальнейших операций аффинажа. Слитки сплавляют в соотношениях, удовлетворяющих кондициям технологии процесса.

Шлиховой металл россыпных предприятий и металл, получаемый в результате отгонки ртути, более высокопробны, чем металл, получаемый в результате обработки цианистых шламов, так как последний содержит больше примесей. Сплав, получаемый из электролитных шламов, содержит значительный избыток серебра, отношение которого к золоту составляет от 6 : 1 до 8 : 1.

Платиновый шлиховой металл и платиновые шламы не подвергаются плавке перед поступлением в аффинаж, а поступают непосредственно в растворительные чаны или в пирометаллургическую обработку.

При поступлении в приемную плавку золота, содержащего осмистый иридий, отстаивают осмистый иридий на дне тигля, так

как кристаллы его не сплавляются с золотом, имеют высокую температуру плавления и большой удельный вес. Зерна его частично собираются в нижней части слитка (что затрудняет опробование), а частично остаются в тигле. Их можно отделить, оббивая внутреннюю поверхность последнего.

Неблагородные металлы, входящие в состав слитка, придают нежелательные свойства последнему, например хрупкость, неоднородность, трудность электролитического рафинирования и др. Поэтому переплавку слитков можно использовать для улучшения состава перед поступлением в основной процесс аффинажа.

Плавку золота и серебра во избежание потери вследствие угара ведут в присутствии флюсов и в закрытых тиглях. Наиболее обычными флюсами являются сода, поташ, известь, кварц, стекло и селитра.

Мелкокристаллическое серебро перед плавкой прессуют и загружают в виде цилиндрических брикетов.

Факторами, изменяющими состав переплавляемого металла, являются: шлакующее действие флюсов, окисление кислородом и действие окислителей.

Способ переплавки с окислением воздухом применяют на некоторых предприятиях для повышения качества металла. Воздух или кислород продувают через фарфоровую трубку, аналогично хлору. Для успешного протекания этого процесса следует центральную часть поверхности металла оставлять свободной от шлака. При значительном содержании неблагородных металлов следует часто счищать шлак.

Летучесть благородных металлов представляет первостепенный интерес для плавильных цехов аффинажных заводов. Кроме того, от нее зависят потери в пирометаллургических цехах золотоизвлекающих предприятий и при пирометаллургической обработке золотосодержащих руд цветных металлов.

Летучесть химически чистого золота в обычной воздушной атмосфере невелика. Розе заметил, что в ряде случаев потери золота от улетучивания не зависят от действия воздушной атмосферы, если последняя остается неизменной.

Однако потери золота увеличиваются в восстановительной атмосфере. Потери золота вдвое больше в атмосфере окиси углерода и в шесть раз — в атмосфере светильного газа, чем в воздухе.

Экспериментальные работы дают возможность судить о влиянии на летучесть золота компонентов, входящих в состав металла, и состава газовой атмосферы. Заметная летучесть химически чистого золота наблюдается только в светильном газе и хлоре.

Потери золота и серебра весьма зависят от условий ведения плавки и, в первую очередь, от конструкции печи.

По данным монетных дворов (преимущественно Англии и США), при плавке золотомедных (монетных) сплавов в обычных пламенных печах потери золота составляют: общие 0,02—0,025% и безвозвратные 0,01—0,015%. Средняя безвозвратная потеря золота на Лондонском монетном дворе, подсчитанная за пять лет, составила 0,0147%. При этом надо заметить, что потеря при плавке в газовых печах (на садку 80 кг) оказалась немного меньше, чем потеря при плавке в коксовых горнах (на садку 3,5 кг).

Значительно меньшими являются потери при плавке золота в электрических печах. Например, при плавке в электрической печи сопротивления на монетном дворе в Претории потеря золота составляет всего 0,003%.

Сравнение потерь золота в пламенных и электрических печах особенно отчетливо показывает, что основные безвозвратные потери в пламенных печах происходят с дымом. Главной причиной потерь золота при плавке является не испарение, а взаимодействие с окружающей газовой средой, вследствие которого металл увлекается с поверхности в виде мельчайших капелек (с диаметром меньше 0,001 мм), образующих как бы металлический туман.

Наблюдения указывают на потерю металла при плавке преимущественно в течение операции разливки из тигля. В этот момент металлический туман и тяжелые пары, находящиеся над зеркалом металла, распространяются по цеху. Количество металла, испаряющегося в течение плавки и доходящего по дымоходу до газоуловительных устройств, относительно невелико и при плавке серебра значительно больше, чем при плавке золота. Часть металла в виде корольков собирается в дымоходе и извлекается при чистке плавильного отделения.

Для снижения потерь серебра целесообразно всячески избегать окислительного действия кислорода воздуха и вести плавку под слоем угля. Тогда безвозвратные потери не будут превосходить 0,04—0,05%. При плавке серебряного сплава 875 пробы в пламенных печах общие потери составляют до 0,1% и увеличиваются до 0,25% при плавке серебряной стружки (безвозвратные потери составляют от 30 до 40% от этих величин).

Наилучшим способом улавливания золота и серебра из дымовых газов является электростатическая очистка газов. Аппарат трубчатого типа для такой очистки дает возможность улавливать из газов, проходящих через него, 97—98% золота и 98—99% серебра. Для улавливания металлов из вентиляционных газов производственных помещений могут быть применены мешочные фильтры.

Летучесть платиновых металлов при высоких температурах изучена только в пределах ниже температуры плавления. При

1300° наименьшая потеря в весе наблюдается у родия; весьма близко к нему стоит летучесть платины, несколько выше — летучесть палладия. Значительно бо́льшая потеря от улетучивания наблюдается у иридия и особенно у рутения; максимальной летучестью характеризуется осмий. При температуре выше 1300° родий улетучивается быстрее платины.

Печи для плавки благородных металлов. Для плавки золота и серебра применяются следующие печи: горны нефтяные и коксовые, наклоняющиеся печи с нефтяным и газовым отоплением и электрические печи (индукционные и сопротивления). При плавке в горнах и наклоняющихся печах металл расплавляется в графитовых тиглях с шамотными вкладышами или шамотной футеровкой, или в шамотных тиглях.

Для плавки платины и ее сплавов применяются специальные печи на водородно-кислородном или газово-кислородном пламени, которые в последнее время уступают место электрическим печам высокой частоты.

Хлорирование и растворение в кислотах следует применять в качестве вспомогательных методов аффинажа. Они целесообразны при наличии низкопробного металла для удаления избыточного количества примесей и обработки отходов основного аффинажа (например, шламов серебряного электролиза). Кроме того, они могут заменить более совершенные методы при малом масштабе производства, затрудняющем применение электролиза.

Аффинаж хлорированием — способ, основанный на радикальном изменении состава металла в результате переплавки при продувке через него хлора. Хлорирование применяется не только для отделения неблагородных металлов, но и для полного аффинажа с переводом серебра в хлорид, всплывающий на поверхность расплавленного золота.

Этот способ основан на различном значении свободной энергии образования хлоридов, что можно видеть на основании данных, приведенных ниже.

Свободные энергии образования хлоридов металлов при 25°, ккал:
на 1 г-моль соединения на 1 г-атом хлора

$\text{Zn} + \text{Cl}_2 = \text{ZnCl}_2$	— 88,26	— 44,13
$\text{Pb} + \text{Cl}_2 = \text{PbCl}_2$	— 75,04	— 37,52
$\text{Fe} + \text{Cl}_2 = \text{FeCl}_2$	— 72,2	— 36,10
$\text{Cu} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 = \text{CuCl}$	— 28,2	— 28,20
$\text{Fe} + 1 \frac{1}{2} \text{Cl}_2 = \text{FeCl}_3$	— 80,4	— 26,80
$\text{Ag} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 = \text{AgCl}$	— 26,22	— 26,22
$\text{Au} = \frac{1}{2} \text{Cl}_2 = \text{AuCl}$	— 4,2	— 4,2
$\text{Au} + 1 \frac{1}{2} \text{Cl}_2 = \text{AuCl}_3$	— 11,6	— 3,87

Величины свободных энергий образования хлоридов, отнесенные к 1 г-атому хлора, показывают последовательность удаления компонентов из расплавленного металла при пропускании через него хлора. Из состава сплава будут удаляться последовательно: цинк, свинец, железо, медь, серебро и только под конец при удалении последних количеств серебра — в небольшой степени золото. Платиновые металлы в этом ряду стоят весьма близко к золоту.

Преобладание золота в аффинируемом сплаве вызывает образование некоторого количества хлорного золота, которое, будучи летучим при высокой температуре, теряется в процессе хлорирования и отравляет воздух цеха.

Эти отрицательные качества хлорирования значительно сужают области его применения. В современной практике хлорирование может применяться как подготовительный процесс перед электролизом, называемый «подхлорированием», для удаления избытка примесей перед электролизом металла. При таком ограничении хлорирования не происходит потерь, свойственных тому же процессу, но применяющемуся для получения аффинированного золота.

Процесс хлорирования может быть подразделен на семь операций: 1) расплавление металла; 2) хлорирование; 3) отделение хлоридов, всплывших на поверхность металла, от рафинированного золота; 4) переплавка золота; 5) обработка хлоридов для выделения из них золота; 6) восстановление серебра из хлоридов и 7) переплавка металлического серебра.

Аффинаж хлором ведут в шамотных, вставленных в графитовые, тиглях, помещаемых в горны.

Продолжительность операции определяется количеством примесей и весом обрабатываемого металла. Например, продолжительность полного хлорирования составляет: для 20 кг золота 900-й пробы — 1 час; для 12 кг золота 600-й пробы — 2,5 часа. По окончании хлорирования с поверхности хлоридов удаляют буру, хлориды сливают в изложницу и из тигля извлекают колобок золота, который с поверхности очищают и переплавляют. Хлорированием золото можно довести до 996,5 пробы; остальные 3,5 пробы представляют серебро и около 0,5—0,6 пробы — медь и другие неблагородные металлы.

Видоизменение процесса хлорирования, введенное в 1917 г. в Южной Африке, состоит в частичном окислении неблагородных металлов хлором и воздухом при одновременном их продувании. Это дает возможность в большей степени удалить некоторые примеси, например свинец.

В Англии и ее доминионах считают хлорирование особенно пригодным для аффинажа золота 700 пробы и выше, содержащего в качестве основной примеси серебро. Более низкопробное золото обычно шихтуют, так как хлорировать его экономически не выгодно. Тем не менее, известны случаи хлорирования золота 570-й пробы.

Наличие в золоте платины и ее спутников делает возможным применение хлорирования только в качестве подготовительного процесса.

До настоящего времени хлорирование удерживается на больших аффинажных заводах Южной Африки и в Австралии. Хлорированию подвергается все золото на аффинажном заводе Рэнда в количестве свыше 300 т в год. Кроме того, оно применяется на некоторых золотоизвлекающих предприятиях. Полная стоимость аффинажа по этому методу (по данным заграничной практики) в золотом исчислении составляет около 15 коп. на 1 кг золота. Потери золота при аффинаже хлорированием достигают 0,12%.

Аффинаж кислотами — метод мокрого разделения и аффинажа металлов. Эти методы основаны на нерастворимости золота и растворимости серебра и других металлов в азотной или кипящей крепкой серной кислоте.

Для разделения серной кислотой (в зависимости от содержания меди в серебре) необходимо иметь от 2 до 4 вес. ч. серебра на 1 вес. ч. золота. Разделение серной кислотой вытеснило более дорогой способ разделения азотной кислотой, который в настоящее время применяется только для специальных случаев.

При разделении серной кислотой содержание меди не должно превышать 10% и, по возможности, не должно превосходить 6% (вследствие малой растворимости серноокислой меди в крепкой серной кислоте). Малые количества свинца (до 0,25%) облегчают растворение меди, но присутствие его более 0,25% замедляет процесс вследствие образования нерастворимого серноокислого свинца. Максимально допустимое количество свинца в аффинируемом металле составляет 5%.

Серноокислотный метод складывается из следующих операций: 1) приготовление слитка легированием в соотношениях, отвечающих дальнейшему про-

цессу разделения; 2) растворение слитка в серной кислоте; 3) обработка нерастворимого осадка для получения чистого золота; 4) восстановление серебра из растворов серноокислой соли.

Перед растворением металл отливают в тонкие листы или гранулируют, выливая его тонкой струей в большие медные чаны с водой. Первый способ дает более равномерное и не столь бурное вначале растворение. Затем гранулированный металл высушивают и обрабатывают крепкой серной кислотой при нагревании в кислотоупорных котлах. Растворение продолжается от 6 до 12 час., затем жидкости дают отстояться и сливают серную кислоту вместе с растворенными в ней серноокислыми солями серебра и других металлов в котлы, освинцованные внутри и наполненные горячей водой.

Для обработки остатков после растворения необходимо повторное (до 7 раз) кипячение со свежей концентрированной серной кислотой, затем для удаления остающихся безводных серноокислых солей — промывка горячей водой или разбавленной серной кислотой; остаток прессуют, сушат и плавят с присадкой флюсов. Слитки золота имеют пробу от 996 до 998.

Серебро из серноокислого раствора извлекают восстановлением металлической медью, железом или раствором соли серноокислого закисного железа. Наиболее распространенным из этих способов является цементация медью, причем раствор перед цементацией доводят паром до концентрации в 24° Вё. Серебро промывают, фильтруют и прессуют, медный купорос получается из раствора после цементации как побочный продукт.

В результате аффинажа получают серебро от 998 до 999-й пробы.

Растворение в азотной кислоте находит применение для аффинажа серебряномедных сплавов (50% Ag и 50% Cu). При этом для обработки 100 кг сплава расходуют 324 кг азотной кислоты 36° Вё.

§ 45. Аффинаж электролизом

Электролитические методы аффинажа серебряных и золото-серебряных сплавов относятся к двум группам: 1) электролиз в азотнокислом электролите, применяемый для серебряных сплавов, содержащих золото; 2) электролиз в солянокислом электролите, применяемый для золотых сплавов, почти всегда содержащих серебро. Электролитические методы аффинажа золота и серебра почти вытеснили методы разделения кислотами и чрезвычайно сузили область применения сухого аффинажа.

Преимущества электролитических методов следующие: высокая степень очистки получаемого продукта, сравнительно низкая стоимость процесса, отсутствие опасности для здоровья трудящихся, чистота самого процесса и дополнительное извлечение металлов платиновой группы (преимущественно платины и палладия) в качестве побочных продуктов электролиза.

Электролиз серебра находит применение в тех случаях, когда содержание золота в золотистом серебре находится в пределах от незначительных долей до 350-и проб. Он основан на растворимости серебра и нерастворимости золота на аноде в азотнокислом электролите и на осаждении чистого серебра из раствора на катоде. Анод отливается из аффинируемого металла, а катод изготавливается из серебра или из вещества, не растворимого в азотной кислоте и дающего возможность легко удалять кристал-

лы серебра с его поверхности (например, алюминий). Электролит состоит из слабого раствора азотнокислого серебра (1—2% AgNO_3) и азотной кислоты (1—1,5% HNO_3). Кислоту следует добавлять для увеличения электропроводности. Низкую концентрацию кислоты следует применять ввиду того, что побочные процессы — восстановление азотной кислоты на аноде — очень сильно зависят от кислотности электролита.

Из электролита серебро осаждается в виде рыхлого кристаллического осадка, легко отделяющегося от поверхности катода. Получение плотного осадка при электролизе серебра в практике не применяется, так как это сопряжено со значительным понижением плотности тока, вызывающим удлинение процесса электролиза.

Наравне с серебром в азотнокислый раствор переходит медь, которая загрязняет электролит и обедняет его серебром. Свинец и висмут растворяются с образованием осадка на аноде в виде перекиси свинца и гидрата окиси висмута.

Золото, селен и теллур при небольшом содержании переходят в шлам, при большом содержании образуют на поверхности анода осадок, препятствующий растворению. Вследствие этого анод может иметь тем большую толщину, чем меньше нерастворимых примесей содержится в металле. Кроме того, особое внимание должно быть обращено на удаление теллура из металла до поступления в электролиз.

Большое содержание золота (40% и выше) в аффинируемом серебре вызывает затруднения при электролизе.

Наиболее близкими к серебру по величине нормального потенциала (при 20°) примесями являются палладий и медь¹:

$$E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^{\circ} = +0,7991; E_{\text{Pd}/\text{Pd}^{2+}}^{\circ} = +0,9870; E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^{\circ} = +0,3439.$$

Палладий обычно не вызывает серьезных затруднений при электролизе ввиду небольшого содержания его в аффинируемом металле и, следовательно, низкой концентрации в растворе.

Чем больше меди содержится в анодах, тем скорее электролит обедняется серебром и соответственно обогащается медью. На рис. 109 показано процентное соотношение отлагающегося на катоде серебра с подразделением его на перешедшее в раствор из состава анодов и на осажденное за счет обеднения электролита вследствие растворения на аноде примесей, т. е. меди.

¹ При отсутствии последней можно подсчитать (из выражений для обратимых потенциалов меди и серебра) необходимость чрезвычайно большой концентрации меди в растворе для осаждения совместно с серебром (из уравнения совместного разряда).

Опасность осаждения меди на катоде возникает вследствие катодной концентрационной поляризации. В растворе в результате значительного понижения концентрации серебра у катода и одновременного накопления меди в том же слое раствора возможно совместное осаждение меди с серебром.

Другое осложнение, вызываемое присутствием меди, возникает при восстановлении двухвалентной меди на катоде до

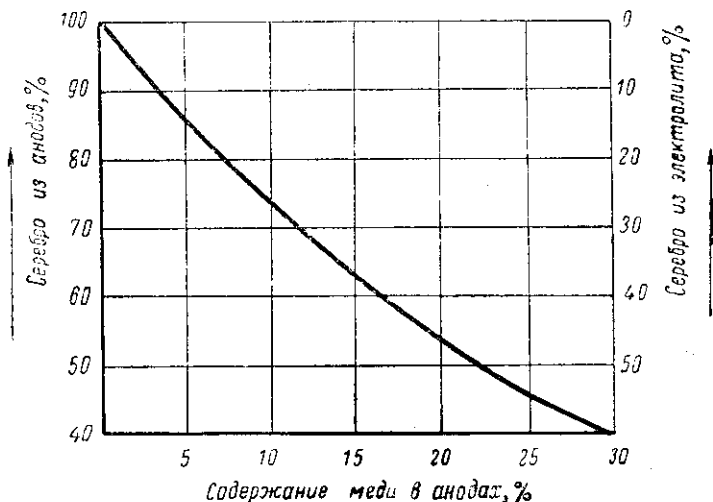
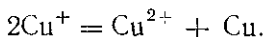


Рис. 109. Влияние содержания меди в аффинируемом серебре на осаждение серебра из электролита на катод

одновалентной и образования на аноде вследствие этого порошкообразной меди, загрязняющей золотой шлам:



Накопление меди в растворе и нежелательные последствия его вызывают необходимость смены и регенерации электролита. При этом, естественно, необходимо дополнительно вводить в электролит азотнокислое серебро¹.

¹ Если электролит регенерируют, то азотнокислое серебро в него не добавляют, а в ванну заливают свежий электролит. Его добавляют в работающую ванну для компенсации убыли в ней соли серебра, так как на аноде растворяются серебро и примеси, а на катоде выделяется серебро в количестве, эквивалентном количеству прошедшего тока или суммарному количеству металлов, растворившихся на аноде. Если азотнокислое серебро не добавлять, то в электролите убудет серебро и накопятся примеси (по электродным балансам).

Азотную кислоту вводят в состав электролита, чтобы повысить электропроводность, однако присутствие ее вызывает попутно протекающие нежелательные явления: увеличение электродных потенциалов, уменьшение выхода по току в результате происходящих побочных процессов. Увеличение электродных потенциалов может привести к повышению расхода электроэнергии, не компенсируемому повышением электропроводности.

Чтобы получить плотные крупные кристаллы, мало пристающие к поверхности катода, необходимы следующие условия процесса: достаточная концентрация в растворе азотнокислого серебра, достаточная, но не высокая, концентрация азотной кислоты и не очень высокая плотность тока.

Наиболее распространенным в настоящее время методом аффинажа серебра является электролиз с вертикальным расположением электродов. Первоначально он носил название процесса Мебиуса. Электролиз ведут в деревянных с эбонитовыми вкладышами или в керамических ваннах. На рис. 110 показано устройство деревянной ванны с эбонитовыми вкладышами, разделенной поперечной перегородкой на два отделения. В каждом из них подвешены четыре ряда анодов и пять катодов. Аноды, содержащие обычно от 70 до 90% серебра, подвешиваются в чехлах из полотна или другой материи. В чехлах в виде шлама собираются нерастворившиеся компоненты: золото, теллур, металлы платиновой группы и др. Вместе с серебром в раствор переходят медь, свинец и частично висмут. При обычных условиях электролиза содержание меди в электролите не должно превышать 4—5%, поэтому путем частичной замены¹ электролита содержание меди поддерживают в пределах до 35—40 г/л. Наряду с этим контролируют содержание серебра, которое не должно быть ниже установленной величины по отношению к концентрации меди. Обычно применяемый в производственной практике электролит содержит от 1 до 3% азотнокислого серебра² и от 0,5 до 1% азотной кислоты.

Катоды готовят или из чистого серебра, или из сплава золота и серебра, или из алюминия с гладкой (полированной) поверхностью³. Ввиду возможности пристаивания осадка серебра и растворения платины с последующим осаждением ее на катоде плотность тока не должна превышать 350—400 а/м².

Аффинаж серебра на заграничных предприятиях обычно про-

¹ При содержании в серебре от 20 до 30% меди электролит сменяют через 3—4 дня.

² Содержание азотнокислого серебра без вреда для процесса электролиза может колебаться в пределах до 15%.

³ К поверхности серебряных катодов кристаллы серебра могут пристать плотнее, чем к алюминиевым. Во избежание этого серебряные катоды натирают смесью воска, скипидара и графита.

изводится при плотности тока $200\text{--}300\text{ а/м}^2$ с повышением ее для металла 950-х проб по серебру до $300\text{--}400\text{ а/м}^2$ и с понижением ее для золотистого и низкопробного металла до $180\text{--}200\text{ а/м}^2$. Температура электролита достигает 40° . Напряжение на клеммах ванны при нормальном составе электролита колеблется в

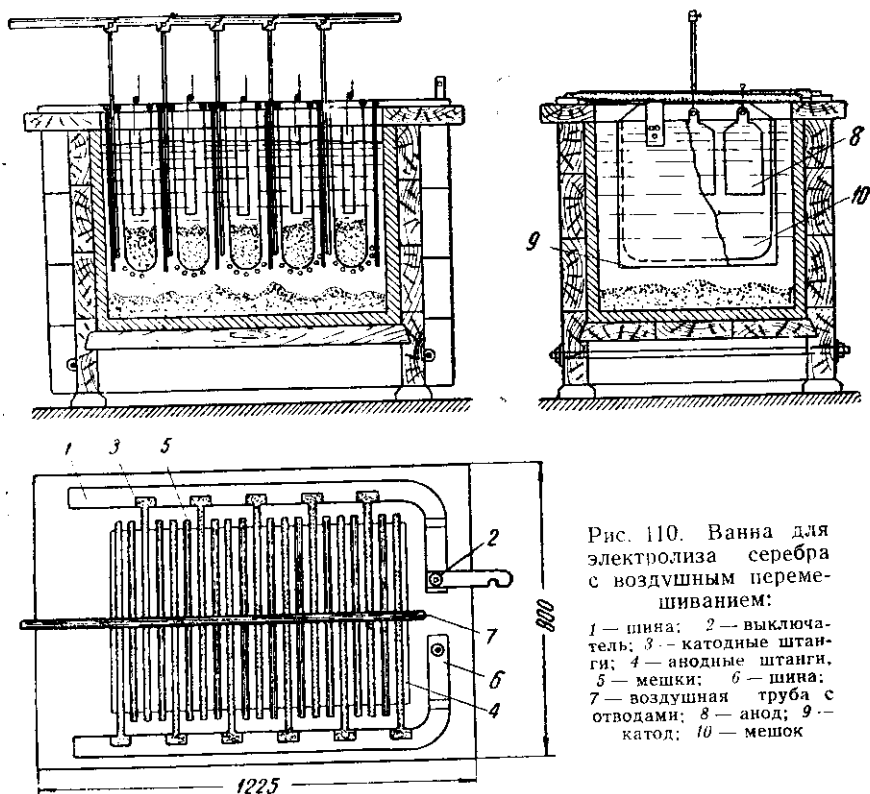


Рис. 110. Ванна для электролиза серебра с воздушным перемешиванием:

1 — шина; 2 — выключатель; 3 — катодные штанги; 4 — анодные штанги; 5 — мешки; 6 — шина; 7 — воздушная труба с отводами; 8 — анод; 9 — катод; 10 — мешок

пределах от 1 до 2 в. При указанных условиях выход по току осажденного серебра составляет около $2,3\text{ кг/квт-ч}$. Фактический расход энергии при аффинаже с учетом потерь энергии в основном и вспомогательных процессах достигает 1 квт-ч на 1 кг серебра, но иногда бывает меньше.

Толщина анодов зависит от содержания в металле следующих примесей: золота, свинца, селена и висмута. При содержании золота до 12% толщину анодов доводят до 12 мм. Ее выбирают также в зависимости от длительности работы ванны до разгрузки, которая обычно производится через 26 час. после установки анодов.

Кристаллическое серебро, осевшее на дно ванны, вычерпывают алюминиевыми (иногда серебряными) черпаками, имеющими перфорированную чашку. Иногда на дне ванны устанавливают съемный фильтр, состоящий из решетки, покрытой тканью.

Для фильтрации кристаллического серебра, выгружаемого из электролитных ванн, пользуются деревянным или фарфоровым нутч-фильтром. Деревянный фильтр пропитывают парафином или карболитом.

Кристаллическое серебро после фильтрации и промывки прессуют на специальном прессе и в форме цилиндрических брикетов направляют в плавку. Золотой шлам из мешков промывают, плавят и в виде анодов направляют на электролиз.

На рис. 111 показана схема последовательного включения серии из четырех ванн (система мультипл); другие системы включения (групповая и особенно параллельная) применяются редко.

Постоянный ток получают от умформера и подводят его к ваннам по кабелю или шинам. Реже электролиз серебра ведут при горизонтальном расположении анодов и катодов. Катоды помещают (в чехлах или на полотняной диафрагме) в рамки или корзинки, подвешенные на краях чанов. Устройство такой ванны Тума, усовершенствованной Бальбахом, показано на рис. 112.

Серебро при электролизе отлагается на катоде, находящемся на дне отделения ванны. Катоды изготавливают из плиток графита (толщиной 13—20 мм), которые укладывают на дно ванны. В качестве контактов применяют серебряные стержни в форме свечи. Ванну делают из кислотоупорной белой керамики (250××660×1220 мм). Керамические анодные коробки подвешивают на борту ванны с таким расчетом, чтобы расстояние между нижним краем коробки и поверхностью катода составляло около 100 мм.

Электролитом при аффинаже в ваннах с горизонтальным расположением анодов и катодов служит 3—4%-ный раствор азотнокислого серебра, содержащий около 1% (иногда до 2%) азотной кислоты. Плотность тока по отношению к рабочей поверхности анодов¹ составляет 440 а/м². Напряжение на клеммах каждой такой ванны выше, чем на клеммах ванны с вертикальными электродами вследствие большого расстояния и составляет 3,2—3,8 в. Более высокое напряжение и большой расход энергии являются минусом процесса. Наряду с этим такие ванны проще по своему устройству, и количество анодных остатков в них всего 2%.

Отрицательной стороной метода с горизонтальными электродами, ограничивающей применение его, является необходимость

¹ Плотность тока на катоде составляет около половины анодной плотности.

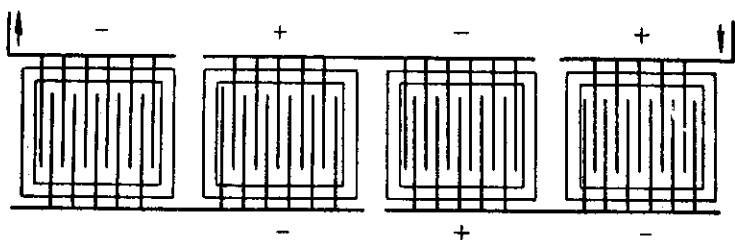


Рис. 111. Схема включения четырех ванн

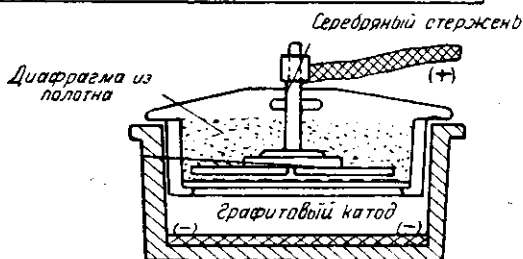
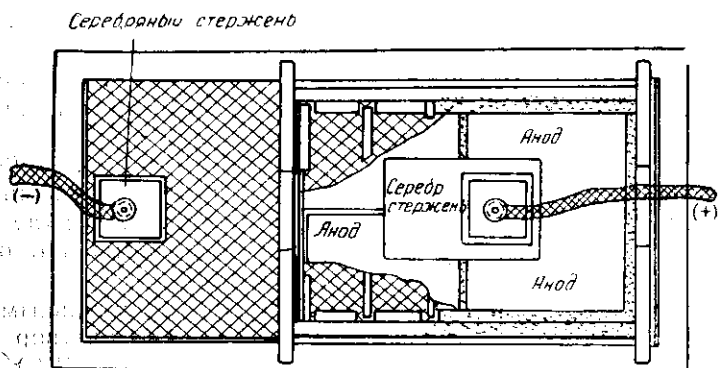
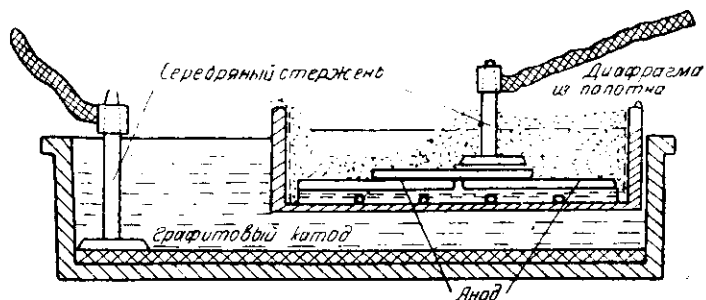


Рис. 112. Ванна с горизонтальными электродами
(план, продольный и поперечный разрезы):

1 — серебряный стержень; 2 — анод; 3 — графитовый катод;
4 — диафрагма из полотна

большой площади ввиду одностороннего растворения и большого объема ванны на единицу поверхности электродов. Кроме большого расхода энергии, также расходуется больше азотной кислоты. В современных условиях такой метод может применяться только для переработки анодных остатков из основных электролитных ванн.

Из отработанного электролита серебряного электролиза выделяют серебро под током на поверхности медных электродов при расположении их по серийной схеме. Осадок серебра промывают и плавят, отфильтрованный раствор направляют для осаждения меди и регенерации азотной кислоты.

Регенерацию ведут в особых ваннах, по устройству аналогичных основным. Аноды в этих ваннах магнетитовые или из металла, не растворяющегося в азотной кислоте; катоды — из медных листов толщиной 0,5 мм. Перед регенерацией из раствора осаждают свинец серной кислотой. Электролиз для регенерации ведут при плотности тока 200—250 г/м² и при напряжении в ванне от 2,5 до 3,5 в. Электролит перемешивается или циркуляцией раствора, или воздухом. В результате регенерации получают раствор азотной кислоты крепостью 12—13%.

Перед плавкой на аноды золотые шламы серебряного электролиза обрабатывают по одному из трех методов: 1) азотной кислотой; 2) серной кислотой; 3) царской водкой.

Обработка азотной кислотой дает полное растворение серебра, содержащегося в шламе; этот метод прост, но не всегда совершенен; его можно применять как при весьма малом содержании теллура и селена, так и в том случае, когда извлечение палладия не имеет практического значения. В противном случае значительно увеличиваются потери золота при плавке выщелоченного шлама, загрязняется электролит и теряется палладий.

Сернокислотный метод должен применяться при повышенном содержании теллура и селена, так как последние растворяются в крепкой серной кислоте, поэтому весьма снижаются потери золота при плавке шламов (перед отливкой в аноды).

Для получения платиновых металлов вместе с золотом из шламов серебряного электролиза богатые шламы обрабатывают царской водкой. Из полученного раствора хлоридов золота осаждают хлористым железом, полученный осадок плавят вместе с золотом и отправляют на аффинаж электролизом. Раствор после осаждения золота идет на цементацию платиновых металлов полосовым железом (рис. 113).

Общая схема аффинажа с применением серебряного электролиза, включающая вспомогательные операции, представлена на рис. 114.

Потери серебра при аффинаже электролизом (включая плавку анодов и катодов) не должны превосходить 0,20%; по золоту,

получаемому в этом процессе, потеря не должна превосходить 0,1%.

Аффинаж золота электролизом ведут в растворе хлорного золота и соляной кислоты. Для этой цели из металла, поступающего в аффинаж, отливают аноды, а для осаждения, аффинированного металла изготавливают катоды из волнистой золотой жести.

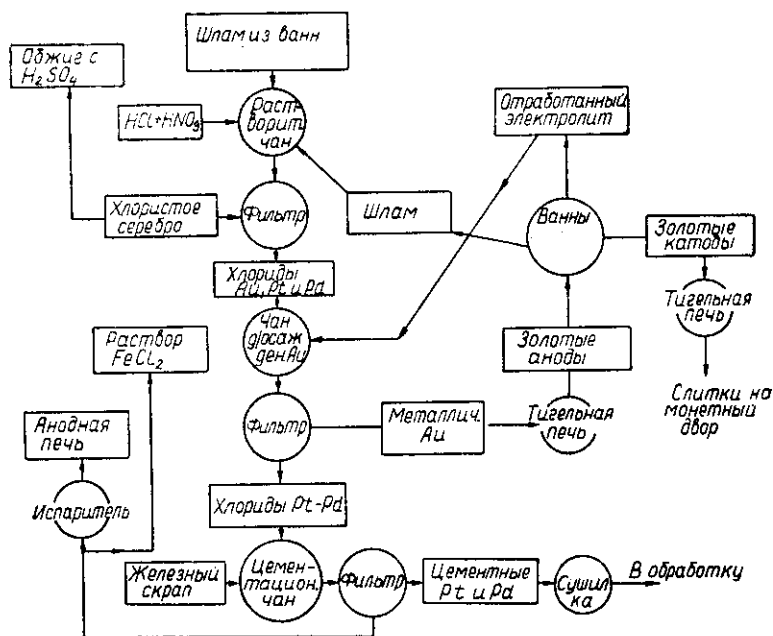


Рис. 113. Схема обработки шламов серебряного электролиза с получением платиновых металлов

Золотую жесь (толщиной 0,25 мм) для катодов и контактов прокатывают на специальных вальцах; после этого ее отжигают, вырезают по шаблону и подвергают рифлению на специальном прессе. Волнистость поверхности не дает возможности жести сгибаться во время пребывания ее в ванне.

Первые работы по применению электролиза к аффинажу золота относятся к 1863 г., но в производственную практику этот метод введен в 80-х годах прошлого века на основании работ Вольвилля, начатых в 1874 г. Применение постоянного тока не давало возможности вести аффинаж электролизом при содержании свыше 6% серебра в аффинируемом металле. В дальнейшем этот метод был значительно улучшен введением асимметриче-

Увеличение содержания соляной кислоты в электролите, как и повышение температуры последнего, дает возможность значительно повышать применяемую плотность тока без выделения на аноде хлора. Например, введение в состав электролита около 3% соляной кислоты дает возможность повысить плотность тока (на аноде) до 3000 а/м^2 . Обычно электролиз золота ведут при плотности тока $1200\text{—}1500 \text{ а/м}^2$. С другой стороны, при повышении температуры электролита до $60\text{—}70^\circ$, становится возможным при сравнительно небольшом содержании соляной кислоты применять высокую плотность тока.

В современной практике этого процесса для целей применения высоких плотностей тока используются обе указанные возможности. Расход энергии, возрастающий при повышении плотности тока, понижается вследствие увеличения кислотности и повышения температуры электролита.

С повышением температуры электролита уменьшается как концентрационная, так и химическая поляризация. Кроме того, чтобы избежать пассивности золота, весьма уменьшают разность анодного и катодного потенциалов, а также повышают электропроводность электролита.

С увеличением концентрации соляной кислоты значительно повышается электропроводность электролита, а также уменьшается разность потенциалов. Уменьшение анодной поляризации и пассивности золота при повышении кислотности дает возможность вести электролиз при значительно повышенной плотности тока, но без сколько-нибудь значительного увеличения потенциала.

Содержание золота в электролите выбирают в пределах от 3 до 10% (обычно $7\text{—}10\%$). Концентрация свободной соляной кислоты находится в пределах от 3 до 6% (обычно $4\text{—}6\%$). Перед началом электролиза электролит нагревают до 45° ; в процессе работы устанавливается температура электролита $55\text{—}65^\circ$ и даже 70° . Ванны работают при напряжении $0,8\text{—}1 \text{ в}$.

Серебро, содержащееся в аноде, растворяется легче, чем золото, и тотчас же осаждается в виде хлорида на дно ванны, если содержание серебра в сплаве не выше 5%. При аффинаже сплава, содержащего выше 6% серебра, применение одного постоянного тока не дает удовлетворительных результатов, так как на поверхности анодов образуется нерастворимый слой хлористого серебра. Вследствие этого повышается напряжение на ванне, на аноде выделяется хлор, уменьшается и затем прекращается растворение золота.

Применяя асимметрический ток, можно вести электролиз сплавов золота с содержанием до 20% серебра. Асимметрический переменный ток создается наложением постоянного тока на переменный ток (рис. 115), который получается от генератора, ра-

ботающего на специальном напряжении, или от линии высокого напряжения через понижающий трансформатор.

Для получения наилучшего результата сила переменного тока I_w должна быть больше силы постоянного тока I_g . При этом получается асимметрический ток I_{as} , для которого сила тока находится как в области положительных, так и отрицательных значений, но значительно смещена относительно оси абсцисс.

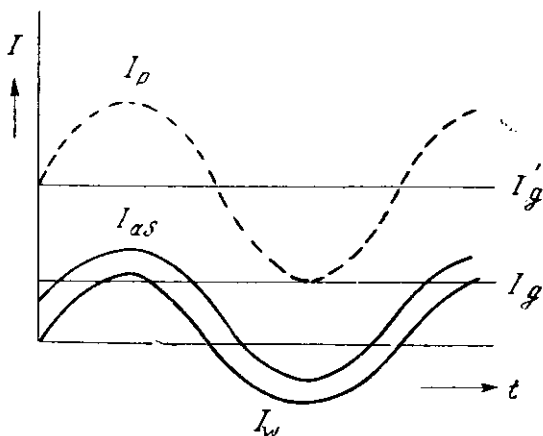


Рис. 115. Диаграмма асимметрического и пульсирующего тока

Общая эффективная сила асимметрического тока может быть найдена по величинам эффективных сил слагаемых токов:

$$I_{as} = \sqrt{I_g^2 + I_w^2}.$$

Если сила постоянного тока I_g' больше силы переменного тока I_w , то получается пульсирующий ток с силой I_p , находящейся целиком в области положительных значений.

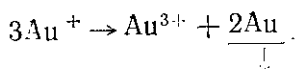
Применение асимметрического тока дает возможность разрыхлять пленку хлористого серебра, толщина которой оказывается вследствие этого ничтожной. Поэтому целесообразно соединить (особенно при содержании серебра, большем 10%) последовательно с динамомашинной постоянного тока альтернатор, максимальная электродвижущая сила которого выше, чем у динамо. Так, например, при силе переменного тока, равной 310 а, вводят в сеть постоянный ток силой 280 а.

Якорь машины постоянного тока должен быть рассчитан не менее, как на двойную силу тока (в нашем примере 560 а).

При таком способе работы можно значительно повышать плотность тока, не опасаясь отложения хлористого серебра на поверхность анодов и выделения хлора.

В случае применения асимметрического тока на 1 а с анода отделяется 2,488 г золота, из числа которых около 2,452 г переходят в раствор, а остальные 0,036 г выпадают в виде шлама на дно ванны.

Причиной образования золотого шлама, выпадающего на дно ванны в виде тончайшего порошка и вызывающего необходимость дополнительного передела шламов из основных ванн золотого электролиза, является переход в раствор избыточного количества одновалентных ионов золота. Вследствие этого вблизи анода происходит реакция:



Количество металлического золота, переходящего в шлам, увеличивается с повышением температуры и особенно — с повышением плотности тока.

Если в аффинируемом сплаве присутствует медь, она анодно растворяется более энергично, чем серебро и золото (как более электроотрицательный металл). При значительном содержании меди электролит быстро обедняется золотом, поэтому при содержании в сплаве более 4% меди необходимо часто менять электролит во избежание нежелательного обеднения его золотом и накопления меди в растворе, что может вызвать совместное осаждение ее с золотом на катоде.

Ввиду указанных затруднений в электролиз обычно направляют золото с возможно меньшим содержанием меди. При достаточно частой смене электролита можно вести электролиз металла с довольно высоким содержанием меди.

Весьма значительные затруднения могут возникнуть вследствие присутствия свинца в электролите, в состав которого он, будучи весьма электроотрицательным, переходит ранее других компонентов аффинируемого сплава. Растворимость хлористого свинца довольно ограничена, вследствие чего на поверхности анода может образоваться пассивирующий слой. Для полного удаления его в состав электролита добавляют серную кислоту. Это тем более необходимо, что в присутствии в составе катодов даже небольших механических включений свинца (в виде небольших кристаллов) получается хрупкое золото.

Схема установки для электролиза золота показана на рис. 116. Электролиз ведется в фарфоровых ваннах 1, в которых последовательно подвешены аноды 2 из черногого золота и катоды 3 из золотой жести. Параллельно ваннам расположены зо-

лотые полосы 4 для подвода тока¹. Опоры для электродов, на которых расположены шины, делают из фарфора, эбонита или дерева и окрашивают кислотоупорной краской. Для поддержания постоянного уровня в ванне установлены трехгорлые бутылки 5 и 6 с подводкой раствора по трубкам. Сама ванна установ-

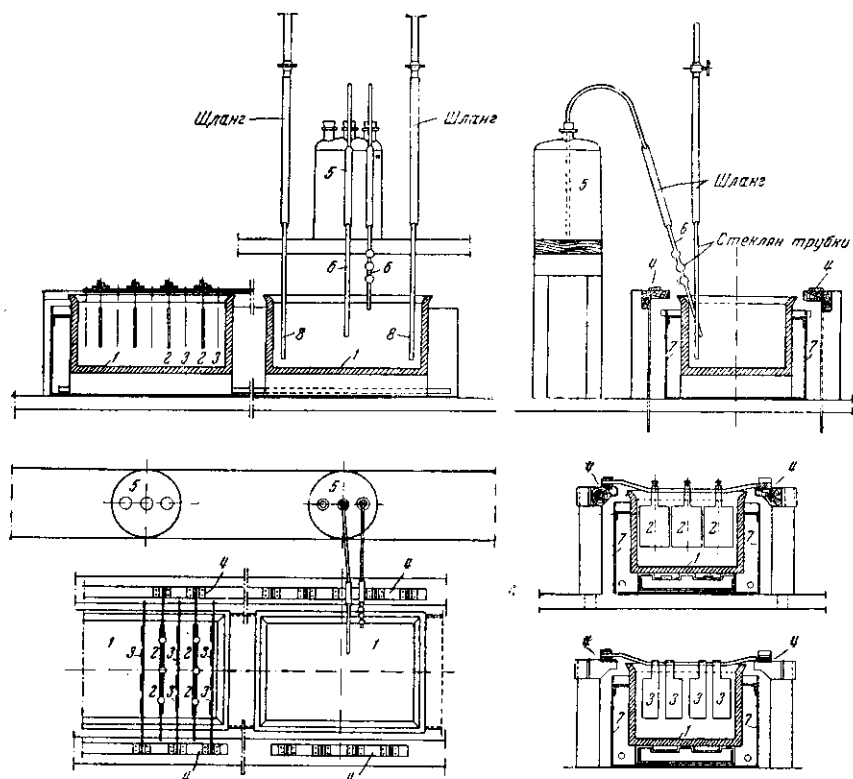


Рис. 116. Общий вид ванн и расположение их для золотого электролиза

лена на бане 7. Иногда, что является более целесообразным, применяют электрический нагрев, посредством установки ванны непосредственно на асбестовом листе, подогреваемом оцинкованной плиткой. Для перемешивания электролита через стеклянные трубки 8 подводится ток сжатого воздуха.

Аноды в ваннах подвешивают различными способами. Наиболее прост и удобен способ подвешивания на золотых лентах, один

¹ Ток к ваннам подводят по серебряным проводам, покрытым гладким слоем хлористого серебра.

конец которых заплavляется при отливке анода, а другой предназначен для навертывания на штангу, располагаемую над ванной¹.

Электролитные ванны для аффинажа золота в большинстве случаев помещают в вытяжной шкаф специальной конструкции, имеющий как нижнюю, так и верхнюю тягу. Отходящие газы проходят через специальные улавливающие устройства. Иногда при аффинаже высокопробного золота ограничиваются бортовым отсосом и хорошей вентиляцией помещения.

Ванны включают последовательно или при большом числе ванн — параллельно-последовательно.

Электролит заготавливают в специальных растворительных ваннах (рис. 117) цилиндрической формы, которые изготавливаются из фарфора, как и все основное оборудование золотого электролиза. Внутри ванны устанавливают кольцевые фарфоровые пористые диафрагмы (*D*), в кольцевом пространстве подвешивают аноды из высокопробного золота, а вне его — катоды. В анодное пространство наливают соляную кислоту, разбавленную в отношении 2 : 1, а в катодное — более разбавленную (1 : 1).

Рис. 117. Устройство растворительной ванны золотого электролиза

Раствор с содержанием 35—45% золота получают через 7—8 час². Растворительные ванны всегда помещают под вытяжной шкаф.

Накопление платины в отработанном электролите ванн золотого электролиза нельзя допускать в количестве, большем 6—8%, так как при большем накоплении платины в электролите может произойти загрязнение катодного золота.

Для извлечения платины к отработанному электролиту прибавляют насыщенный раствор хлористого аммония. В основном осаждается платина в виде комплексной соли — хлороплатината аммония и только в некоторой степени — иридий и палладий.

¹ При подвешивании анодов на крючках не менее 10% металла (в виде верхушек) идет в переплавку.

² Плотность тока в растворительных ваннах составляет 1000—1500 а/м² при напряжении не больше 3—4 в.

Палладий из раствора при условии полного предварительного осаждения золота можно осадить в виде палладозаминхлорида $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.

Первый осадок платины и палладия содержит 15—20% примесей. Его высушивают и превращают в металлическую губку в результате легкого прокаливания, которую направляют в процесс аффинажа платиновых металлов.

Раствор сливают сифоном с осадка, полученного осаждением хлористым аммонием, и направляют на дальнейшее осаждение, так как хлористый аммоний не дает полного осаждения всех платиновых металлов. Это дополнительное осаждение ведут последовательной цементацией медью с продувкой воздуха и железом с продувкой острого пара; затем растворы отстаивают. Однако такая методика недостаточно гарантирует от потерь, поэтому могут быть введены и другие новые способы, как например, ионообменные смолы.

Общая схема цепи операции золотого электролиза представлена на рис. 118.

Потери золота при аффинаже, включая плавку и другие операции, не должны превосходить 0,07%. Содержание золота в аффинированном металле обычно не ниже 999,9 пробы.

§ 46. Аффинаж платины и ее спутников

Основными источниками сырой платины, поступающей на аффинаж, служат: 1) шламы электролиза никеля и меди; 2) шлиховая платина, получаемая обогащением россыпей; 3) сырая платина, получаемая как побочный продукт электролиза золота; 4) лом технических изделий и другие отходы.

Преобладающей составной частью металла, поступающего на аффинаж, является платина. Кроме того, в шламах никелевого производства в значительном количестве содержится палладий, другие металлы платиновой группы (иридий, родий, рутений и осмий) присутствуют в меньших количествах. Неблагородные металлы (железо, медь, никель и др.) содержатся в широко изменяющихся соотношениях (в зависимости от месторождения и методов извлечения, дающих различные по составу продукты — электролитные шламы, шлиховой металл, смесь осажденных металлов и др.).

При аффинаже шлихового металла основной подготовительной операцией является растворение в царской водке, которая для аффинажа платины составляет в отношении 4 ч. соляной кислоты (уд. вес 1,12) на 1 ч. азотной (уд. вес 1,58). Первый период растворения происходит на холоду, в дальнейшем — при подогревании.

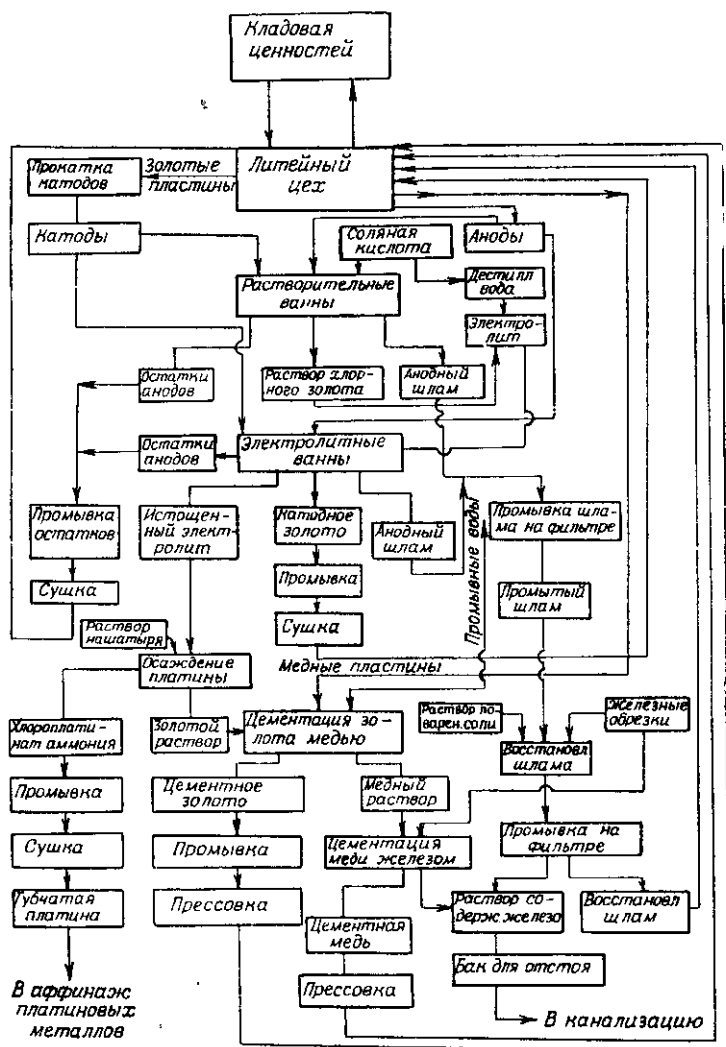
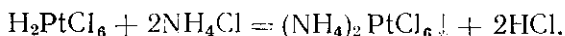


Рис. 118. Схема операций аффинажа золота электролизом

При растворении в царской водке образующиеся хлориды платиновых металлов дают следующие хлорометаллические кислоты: H_2PtCl_6 ; H_2IrCl_6 ; H_2PdCl_6 ; H_3RhCl_6 ; H_3RuCl_6 .

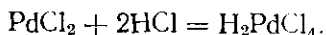
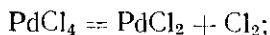
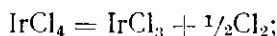
Осмий при этом переходит в нерастворимую четырехокись OsO_4 , которая остается вместе с песком, состоящим из смеси минеральных зерен (преимущественно тяжелых минералов).

Из полученных растворов последовательно осаждают платиновые металлы. В первую очередь осаждают платину; для этого к раствору добавляют раствор хлористого аммония для получения нерастворимого хлороплатината аммония:



Перед осаждением платины в виде хлороплатината аммония необходимо перевести комплексные соединения других платиновых металлов в производные соединения низшей валентности. Этого достигают выпариванием после предварительного добавления серной кислоты (метод проф. К. К. Клауса, примененный в практике аффинажа).

Происходящие при этом реакции можно схематически представить следующим образом (вместо вышеуказанных комплексных кислот приведены входящие в их состав простые хлориды):



Осаждение платины в виде хлороплатината ведут в фарфоровых баках раствором хлористого аммония; оно продолжается до 4 час. Раствор декантируют с осадка; последний промывают сначала раствором хлористого аммония, а под конец — соляной кислотой (для удаления хлороиридата аммония). Чтобы осадок хлороплатината не загрязнялся, применяется метод кратчайшего контакта — осаждение на фильтре.

Отделение маточного раствора от кристаллов хлороплатината аммония должно производиться достаточно быстро, так как при длительном стоянии может произойти осаждение иридия, окисляющегося до четырехвалентного под действием окислов азота, и адсорбция солей железа.

Осадок хлороплатината высушивают, прокаливают сначала при 600° , а затем при 1100 — 1200° . Температуру повышают постепенно ввиду того, что разложение хлороплатината происходит быстро при 360° и может вызвать распыление соли. Прокаливание платины при пониженной температуре вызывает значитель-

ное выделение газа (в том числе и вредного) при плавке, а платина, полученная прокаливанием при высокой температуре, трудно поддается последующей механической обработке.

О чистоте полученной платины судят на основании одного из следующих испытаний: 1) ориентировочно по цвету осадка хлороплатината; 2) по величине термоэлектрического тока, возбуждаемого при определенной температуре термопарой, одна из проволок которой делается из испытуемой платины, и 3) спектральным анализом.

Чистота плавленной технической платины первого сорта составляет от 99,84 до 99,86%; до 0,1% примесей падает на иридий. Химически чистую платину получают дополнительным растворением и осаждением. Для этого хлороплатинат аммония осаждают из слабых растворов при быстром отделении осадка от маточного раствора. Другим путем получения экстрачистой платины является осаждение ее (по методу акад. И. И. Черняева) в виде внутрикомплексного соединения $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.

Для этого хлороплатинат растворяют путем перевода щавелевой кислоты в хлороплатинит. К раствору последнего приливают аммиак. Соль не образует соединений с другими благородными металлами и не адсорбирует солей иридия, так как является неионным (внутрикомплексным) соединением.

Метод Клауса-Барабошкина дает в заводских условиях выход 85—92% платины. Применение метода, предложенного акад. И. И. Черняевым (1929 г.), дает возможность увеличить выход платины за первую операцию осаждения до 98% (без снижения качества металла). Для этого раствор солей перед осаждением платины обрабатывают раствором сахара, чем достигают восстановления иридия в трехвалентный без перевода некоторой части платины в двухвалентную.

Осаждение иридия в виде хлороиридата аммония происходит при более продолжительном стоянии маточного раствора после осаждения платины. При этом наряду с хлороиридатом аммония осаждается в виде хлороплатината аммония некоторая часть оставшейся в растворе платины. Для более полного осаждения хлороиридата, особенно в случае предварительного выпаривания с серной кислотой, следует сконцентрировать раствор и окислить азотной кислотой соли иридия до хлороиридата. В результате осаждения получают хлорометаллаты третьего сорта. Прокаливание полученного осадка дает губку, содержащую смесь иридия с некоторым количеством платины.

Для выделения иридия из полученной губки применяются различные процессы. Для отделения платины губку обрабатывают разбавленной (1:3) царской водкой, при этом платина переходит в раствор, из которого ее осаждают в виде хлороплатината.

После осаждения платины и иридия подкисленный серной кислотой раствор подвергают цементации мягким полосовым железом или цинком для осаждения оставшихся в нем металлов. Цинк ускоряет цементацию; его также можно употреблять дополнительно после осаждения железом.

Полученные осадки имеют черный цвет и называются осажденными металлами.

Их отфильтровывают на вакуум-филт্রে, промывают горячей водой, высушивают, прокаливают и после этого обрабатывают горячей разбавленной (1:3) серной кислотой для удаления меди. Очищенный осадок металлов обрабатывают царской водкой, разбавленной в отношении 1:3. В результате получают раствор, содержащий палладий, часть платины, не осажденной хлористым аммонием, следы иридия и родия, перешедших в раствор при обработке разбавленной царской водкой, и нерастворимую чернь, которая содержит родий и иридий. Чернь отделяют фильтрованием через бумагу и промывают горячей водой.

В случае перегрева при выпаривании платина частично переходит в низшую степень окисления, что влечет переход ее в осадок при описанной обработке. То же происходит, если в растворе остались хотя бы следы азотистых соединений.

Из раствора после растворения осажденных металлов получают остаток платины, осаждаемой хлористым аммонием, и палладий.

Палладий осаждают в виде хлоропалладозамина. Для получения последнего раствор нейтрализуют водным раствором аммиака и доводят до сильнощелочной реакции; при большом избытке кислоты в растворе последнюю сначала нейтрализуют раствором едкого натра до слабокислой реакции. При действии аммиака палладий образует аммиакаты; сначала мясо-красный осадок $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4 \cdot \text{PdCl}_4$, а затем при растворении в избытке аммиака — тетраминхлорид палладия $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$. Из раствора в виде слизистого осадка выпадают гидраты железа, родия, платины и других металлов. Медь остается в растворе, окрашивая последний в ярко-синий цвет. Гидраты отфильтровывают, промывают горячей водой и анализируют на содержание палладия.

Фильтрат подкисляют соляной кислотой до слабокислой реакции (избыток кислоты не должен превышать 2—3%). Вскоре после подкисления из раствора выпадает рыхлый желтый осадок хлористого палладозамина $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, который промывают холодной водой, подкисленной соляной кислотой. Осадок прокаливают при 800—900°; полученный палладий измельчают и восстанавливают в струе водорода.

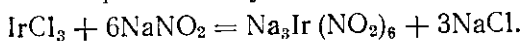
Для получения иридия исходными полупродуктами являются: нерастворимые остатки, хлорометаллаты аммония третьего сорта,

неразложившиеся остатки, осмистый иридий, отсе́вы нерастворимых остатков, иридийские концентраты и другие полупродукты. Большая часть упомянутых продуктов переходит в растворимое состояние только после предварительного спекания или сплавления с активными окислителями. Из числа последних наибольшим применением в практике пользуется перекись бария.

Нерастворимую чернь после обработки царской водкой, содержащую главным образом иридий и родий, спекают с перекисью бария. Полученный плав обрабатывают водой и затем растворяют в царской водке (при избытке соляной кислоты). Если масса, полученная после спекания, растворится не полностью, то остаток еще раз спекают с перекисью бария. Раствор выпаривают и обрабатывают горячей подкисленной водой. Нерастворившуюся кремнекислоту отфильтровывают, раствор с промывными водами упаривают и барий выделяют из раствора серной кислотой.

Из раствора хлористым аммонием осаждают иридий с некоторым количеством платины в форме хлороиридата аммония. Выделение иридия из иридийского раствора при получении аффинированного иридия ведут по нитритному или сульфидному методу. Сущность метода состоит в переводе иридия в гексанитрит и в осаждении остальных металлов из раствора сероводородом в виде сульфидов, в то время как гексанитрит иридия остается в растворе.

В случае применения нитритного метода раствор нейтрализуют, а затем добавляют азотистокислый натрий. При нитрировании происходит частичное восстановление платиновых металлов и замена атома хлора в молекулах их соединений группой NO_2 :



Последующей обработкой сернистым натрием и подкислением удастся перевести в осадок другие платиновые металлы и оставить в растворе иридий. Последний в результате доведения раствора соляной кислотой до сильноокислой реакции (и после перевода азотной кислотой полностью в четырехвалентное состояние) осаждается в виде хлороиридата аммония. При разложении нитрита соляной кислотой происходит реакция:



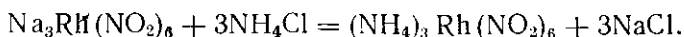
Родий выделяется из ряда полупродуктов аффинажа платины. Для получения родия из растворов имеется два метода: пентаминовый и триаминовый. Заводская практика показала, что триаминовый метод, разработанный В. В. Лебединским, дает лучшие результаты, чем применявшийся до этого пентаминовый.

Для получения родия по триаминовому методу солянокислый раствор нейтрализуют сначала едким натром, а затем содой до

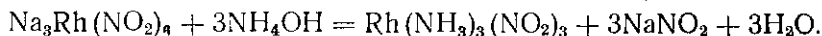
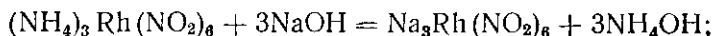
слабокислой реакции. К нейтрализованному раствору осторожно прибавляют азотистокислый натрий, в результате чего происходит реакция:



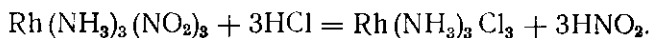
Выделяющуюся при этом соляную кислоту следует нейтрализовать содой. По окончании нитрирования неблагородные металлы осаждают из раствора избытком соды в виде гидратов. Фильтрат после отделения гидратов подкисляют уксусной кислотой, к раствору добавляют кристаллический хлористый аммоний для получения аммониевой соли гексанитрита родия по реакции:



Полученные кристаллы растворяют при нагревании в растворе едкого натра, затем к горячему раствору добавляют аммиак и хлористый аммоний. Из раствора, нагретого до кипения, осаждаются белые кристаллы триаминнитрита родия, которые продолжают выделяться при кипячении раствора и при последующем нагревании первого фильтрата. Образование триаминнитрита из аммониевой соли гексанитрита родия происходит по реакциям:



Триаминнитрит родия переводят в триаминхлорид, обрабатывая с соляной кислотой при нагревании в котле:



Обработку соляной кислотой ведут повторно для полного перевода нитрита в хлорид. Кристаллы последнего промывают, высушивают и прокаливают до получения металлического родия. Губчатый родий очищают, обрабатывая соляной кислотой и промывая, после чего восстанавливают в атмосфере водорода при нагревании до 900° в трубчатой электрической печи. Получаемый продукт содержит 99,85—99,92% родия.

Осмий получают из нерастворимых осмистых остатков, природного осмистого иридия (нерастворившегося в царской водке) и осмиевого концентрата.

Продукты спекания, предварительно грубо измельченные, подвергают дальнейшему измельчению в шаровой мельнице. Порошкообразный продукт обрабатывают смесью соляной и азотной кислот в отгоночном аппарате, устройство которого показано на рис. 119. В результате этой обработки осмий отгоняется из раствора в виде четырехокси.

Отгоночный аппарат включает: фарфоровый бак — растворитель (а), который закрывается железной крышкой, защищенной с внутренней стороны листовым свинцом; предохранительный сосуд (б); два фарфоровых бака-уловителя (в) с плотно пригнанными фарфоровыми крышками (г); три стеклянные двугорлые склянки (е, ж, з).

Отверстия в крышке первого бака предназначены для загрузки шихты и введения кислоты: центральное (и), для пропуска воздуха и пара (к) и для отвода четырехокси осмия и хлора (л). После первого бака установлен бак-предохранитель (б), наполненный 15%-ным раствором едкого натра. За ним следуют баки-уловители (в) с крепким раствором едкого натра, охлаждаемые водой или льдом ниже 30°.

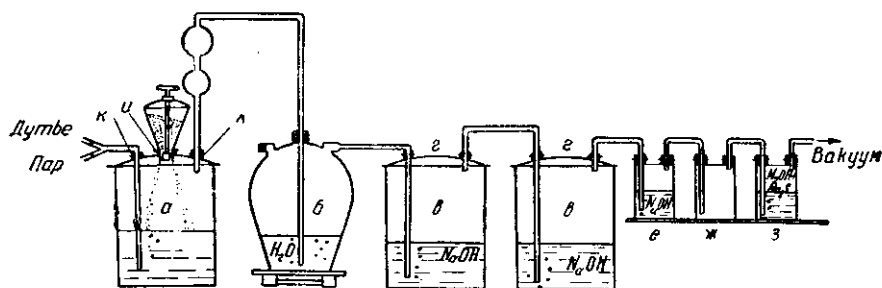


Рис. 119. Отгоночный аппарат

Продукт, полученный спеканием, обрабатывают царской водкой в баке-растворителе. Для этого заливают соляную кислоту, которую прогревают сухим паром. Затем вводят азотную кислоту в количестве 10% от введенной соляной кислоты. Загрузка продукта спекания производится постепенно в течение часа. Для растворения металлов и отгонки четырехокси осмия поддерживают температуру 100°. По окончании нагревания отгонку заканчивают, продувая воздух.

Четырехокись осмия улавливается щелочным раствором с образованием при этом осмиата натрия (Na_2OsO_4). Расход едкого натра составляет 1 кг на 1 кг загружаемого продукта. Наибольшее количество осмия улавливается в третьей склянке смесью растворов едкого натра и сернистого натрия, где, кроме осмиата натрия, образуется также сернистый осмий. Остаток в аппарате содержит в растворе иридий и некоторое количество нерастворимого остатка в смеси с кремнекислотой.

Производительность перегонного аппарата составляет: по полупродукту — 25 кг, по спеченной массе (полученной из полупродукта) — 100 кг. Во избежание отравления обслуживающего персонала аппарат устанавливают в вытяжном шкафу.

После осаждения из раствора бария в виде сульфата получают иридий очисткой хлороиридата I и II сорта.

Растворы из уловительных сосудов сортируют. Первую часть растворов направляют на осаждение осмия в виде соли $[\text{OsO}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ ¹. Для получения последней производят восстановление гипосульфитом, после чего осаждают $[\text{OsO}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ путем прибавления очищенного твердого хлористого аммония.

Осадок промывают, фильтруют и прокаливают в восстановительном пламени, после этого губчатый осмий обрабатывают фтористоводородной и соляной кислотами, и восстанавливают в электрической печи в струе водорода; получается продукт, который по чистоте достигает 99,9%.

Рутений получают из рутенистых остатков, являющихся продуктом прокаливания хлорометаллатов III сорта, а также возгонкой четырехоксида рутения или осаждением в виде комплексной соли.

В настоящее время большую часть платиновых металлов получают при переработке медно-никелевых руд.

Металлургическая переработка платинусодержащих медно-никелевых руд имеет три ветви в соответствии с тремя концентратами, получаемыми на обогатительной фабрике: никелевую, медную и медно-никелевую. Медно-никелевый концентрат плавят на штейн, подвергаемый медленной кристаллизации в изложницах. Из штейна при кристаллизации выделяется металлическая фаза, извлекаемая магнитным обогащением, в ней содержится основная часть платиновых металлов². Схема заводских операций показана на рис. 120³.

Затем штейн разделяют флотацией на никелевый и медный сульфиды. Этот процесс применяется в Канаде. В Советском Союзе он также вполне самостоятельно разработан и внедрен в производство⁴. Потери платиновых металлов при переработке исходной руды металлургическим путем на медь и никель, по данным англоканадских предприятий, не превосходят 10% от содержания в исходной руде, поступающей в металлургический передел.

¹ Из другой части растворов, не пригодных для получения этой соли, осаждают сернистый осмий сернистым натрием при нагревании. Последним способом также осаждают осмий из маточных растворов после осаждения. $[\text{OsO}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$.

² Образование металлических включений, содержащих платиновые металлы, в медно-никелевых штейнах было установлено в 1940 г. См. Известия АН СССР, ОТН, 1942, № 12. Труды Уральского Политехнического института, 1944.

³ Схема опубликована в журнале Интернациональной никелевой компании «Инко Триангл», 1956, т. 15, № 11 (февраль), Каппер Клифф стр. 8—9.

⁴ И. Н. Масленицкий и Л. А. Кричевский. «Цветные металлы» 1955, № 3.

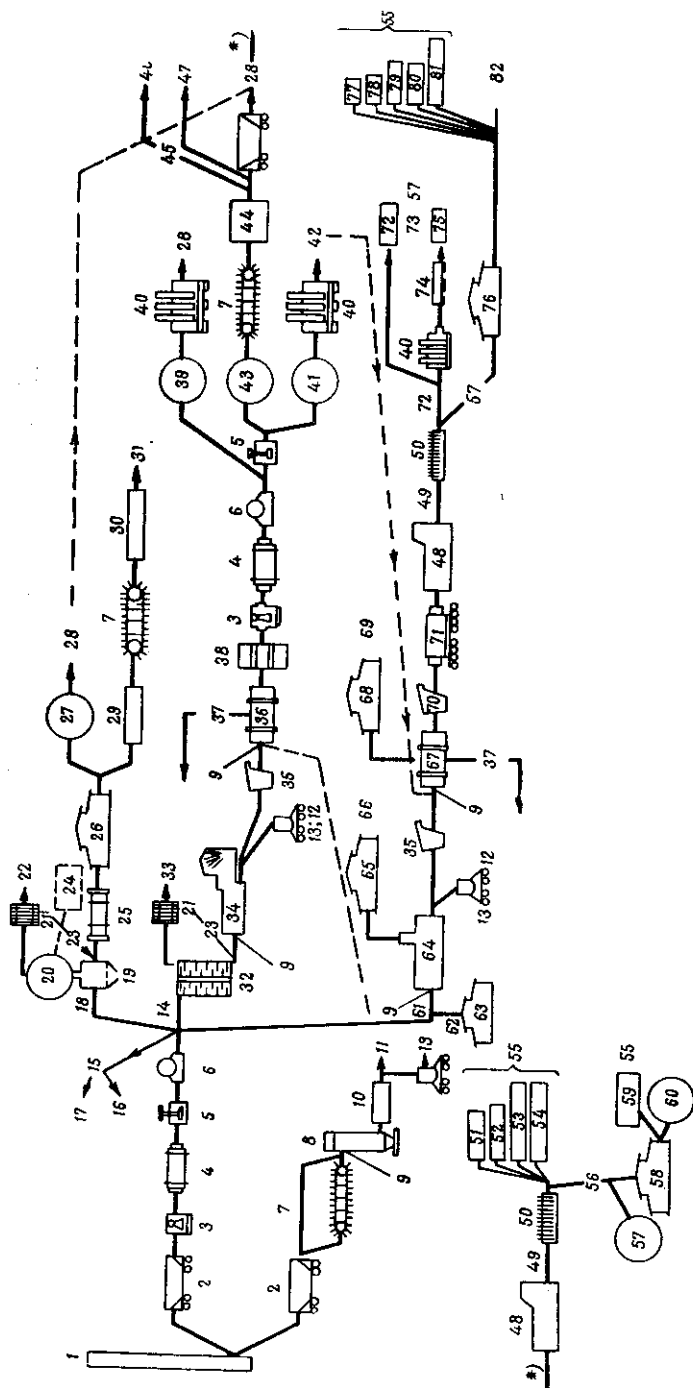


Рис. 120. Схема передела платиносодержащей медно-никелевой руды:

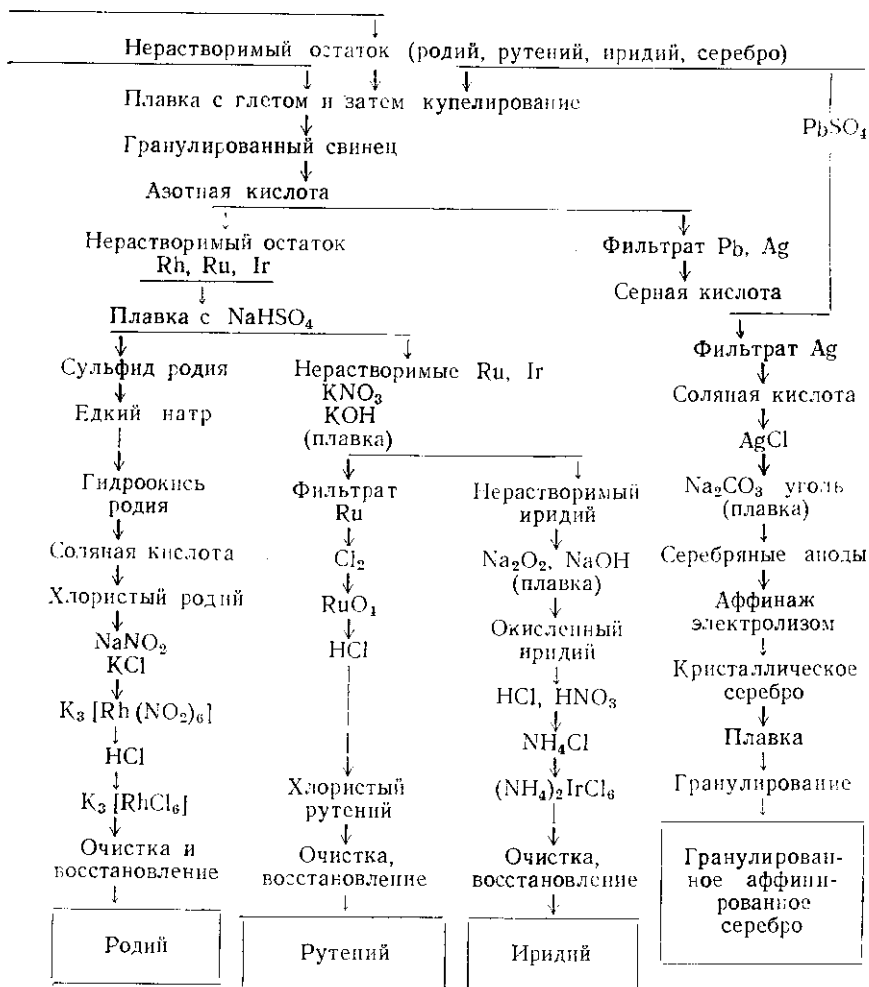
1 — добыча руды, дробление и магнитная сепарация; 2 — транспорт; 3 — дробление; 4 — измельчение; 5 — флотация; 6 — магнитная сепарация; 7 — агломерация; 8 — шахтная печь; 9 — флюсы; 10 — отстойный горн; 11 — штейн (в никелевый конвертер); 12 — шлак; 13 — в отвал; 14 — никелевый концентрат; 15 — хвосты; 16 — на рудник; 17 — в отвал; 18 — пирротинистый концентрат; 19 — обжиг; 20 — сернистый газ; 21 — электрофильтр; 22 — в трубу; 23 — пыль; 24 — элементарная сера; 25 — восстановительная печь; 26 — аммиачное выщелачивание под атмосферным давлением; 27 — карбонат никеля; 28 — на электролиз; 29 — мелкая железная руда; 30 — агломерат; 31 — на производство стали; 32 — многоподовая печь; 33 — газы в трубу; 34 — отражательная печь; 35 — штейн; 36 — никелевые конвертеры; 37 — шлак в отражательную печь; 38 — охлаждение в изложницах; 39 — концентрат, содержащий платиноиды; 40 — дуговая электропечь; 41 — сульфид меди; 42 — в медные конвертеры; 43 — никелевый концентрат; 44 — никелевый агломерат; 45 — малосернистый никелевый агломерат; 46 — малосернистый никелевый агломерат на производство стали; 47 — никелевый агломерат на завод Монда (Англия); 48 — анодная печь; 49 — аноды; 50 — электролитные ванны; 51 — никелевые гранулы; 52 — закись никеля; 53 — никель в слитках; 54 — электролитный никель; 55 — потребителям; 56 — кобальтовые кеки и шламы; 57 — шламы на обогащение вместе с медными; 58 — кобальтовый завод; 59 — электролитный кобальт; 60 — окись кобальта на аффинаж; 61 — медный концентрат; 62 — кислород; 63 — кислородный завод; 64 — плавка во взвешенном состоянии; 65 — холодильная установка; 66 — жидкий сернистый газ потребителям; 67 — медные конвертеры; 68 — сернокислотный завод; 69 — серная кислота потребителям; 70 — черновая медь; 71 — перевозка жидкой меди; 72 — катоды; 73 — электролитная медь потребителям; 74 — разливающая машина; 75 — слитки; 76 — переработка шламов; 77 — золото; 78 — серебро; 79 — теллур; 80 — селен; 81 — сульфат никеля; 82 — платиноидный концентрат на аффинаж.

Примечание: почти все операции производятся на заводе Каппер-Клифф в Канаде, электролиз никеля (п. 48—59) в Порт-Колборне, плавка кусковой руды и агломерата в шахтной печи (п. 2—13) на заводе Констон рядом с Каппер-Клифф.

* Агломерат (44) транспортируется (28) в анодную печь (48), смотри по схеме слева внизу.



Рис. 121. Схема аффинажа



на заводе в Актоне (Англия)

После электролитического рафинирования никеля и меди выделяют благородные металлы: из шламов никелевого электролиза — преимущественно платиновые металлы; из шламов электролиза меди — золото и серебро. Первичные шламы, получаемые после электролиза, перед поступлением на аффинаж, обрабатывают с целью выделения из них неблагородных металлов и обогащения по содержанию благородных металлов (сульфатирующим обжигом и обработкой серной кислотой).

В современной практике обогащения шламов перед аффинажем производят следующие операции: удаление растворимых солей промывкой, механическое отделение скрапа, вторичный (никелевый) электролиз, обжиг для окисления сульфидов, выщелачивание серной кислотой. Иногда применяют другие, специальные методы для предварительной очистки материала, поступающего на аффинаж. По данным заводской практики (Порт-Кольборн), при вторичном электролизе концентрация металлов увеличивается в 30 раз по отношению к первичному шламу; при комбинировании указанных операций получают продукт с 60% платиновых металлов, поступающий непосредственно на аффинаж.

Металлический скрап меди и никеля иногда выделяют из шлама механическим обогащением в восходящей струе воды или промывкой через сито до обработки кислотой. Платиновые металлы в электролитном шламе связаны преимущественно с фракцией, меньшей 50 и даже иногда 20 μ . При обработке шламов серной кислотой растворяется серебро и небольшая часть палладия, которые цементируются первичным шламом (т. е. его металлическими частицами) из растворов до направления их в кристаллизацию.

Переработка шламов и других продуктов (концентратов), содержащих платиновые металлы, известна, в частности, по практике завода в Актоне (в предместье Лондона). Производительность этого завода в прошлые годы составляла около 10 т в год. Основание развитию этого дела было положено в связи с постройкой в 1915 г. в Клайдеке завода, работающего по карбонильному процессу, но опытная установка по аффинажу возникла лишь в 1919 г. Аффинажный завод современного типа был создан после начала добычи платиновых металлов из медно-никелевых руд Канады¹.

В соответствии с характером аффинажного производства масштаб этого завода невелик. По сравнению с другими аффинажными заводами это самый крупный из числа зарубежных заводов.

¹ В связи с этим производительность завода в 1930 г. составляла 2,1 т, а в 1956 г. — около 10 т платиновых металлов.

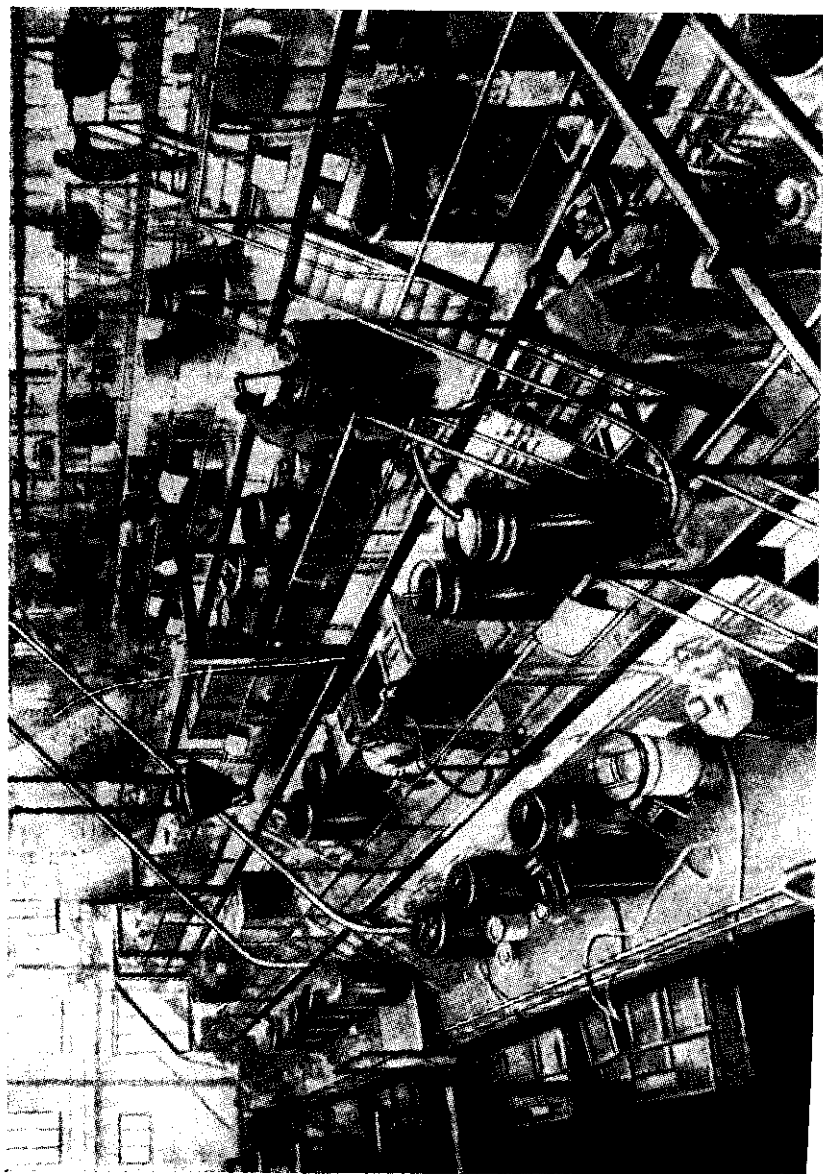


Рис. 122. Общий вид основного цеха аффинажного завода в Актобе

Для извлечения благородных металлов из бедных концентратов и остатков извлечения никеля по карбонильному (Монд) процессу завод имеет купеляционные печи с основной футеровкой. Отходящие дымовые газы этих печей поступают на скрубберную установку, кислые газы из химических цехов нейтрализуются в керамиковых кислотоупорных колонках. Цехи химического аффинажа имеют каскадное расположение аппаратуры, что обеспечивает самотек, облегчает труд и наблюдение за ходом работы.

Завод выпускает семь благородных металлов и некоторое количество цветных. Общая схема заводских операций приведена на рис. 121, а общий вид основного цеха — на рис. 122.

Наиболее интересным и новым процессом, применяемым на заводе, является осаждение родия из растворов ионообменной смолы. Этот процесс применяется на заводе периодически по мере накопления соответствующего раствора¹.

Характер процессов, проводимых в условиях действия агрессивных жидких и газовых сред, налагает строгое ограничение на выбор материалов для аппаратуры, которая изготавливается из каменного литья, керамики, фарфора, стекла, свинца, тщательно футерованного дерева, специальной стали, твердой и мягкой резины и пластмасс.

Операции растворения в царской водке и выпаривания (с конденсатором) ведут в сосудах из плавленного кварца.

Аффинированные металлы имеют свыше 999 проб чистоты и проверяются химическим и в ряде случаев — спектральным анализом. Последний производится большим спектрографом с кварцевой оптикой.

Потери платиновых металлов при переработке медно-никелевой руды не превосходят 18% от содержания их в руде (кроме осмия, теряющегося при плавке). Потери по всем операциям аффинажа невелики и не превышают 0,25% от содержания платиновых металлов в концентратах. Возвратные потери в печных шлаках составляют 0,5% и извлекаются в никелевой плавке. Прямой выход в аффинированный металл превосходит 99%.

¹ Применение смолы для аффинажа родия описано в спецификации Британского патента № 662, 299. В последнее время проведены работы по осаждению палладия из сточных вод сульфоглем в Н-форме для поглощения катионов и анионит ЭДЭ = 10, в ОН-форме для осаждения анионов. См. С. М. Чернобров, Н. П. Колонина, Л. В. Душкина. Сб. техн. инф., Гипроникель, 1956, № 1, А. А. Коробкин, И. Н. Плаксин. Изв. Высш. Шк., Цветная металлургия, 1958, № 4.

ЛИТЕРАТУРА

- Плаксин И. Н. *Металлургия золота, серебра и платины*, ч. I, (Физико-химические основы), ГОНТИ, 1935; ч. II. (Процессы, аппараты и схемы обработки руд). *Металлургиздат*, 1939.
- Ивановский М. Д., Зефирова А. П. *Металлургия золота*, ГОНТИ, 1938.
- Плаксин И. Н. *Взаимодействие сплавов и самородного золота с ртутью и цианистыми растворами*, ГОНТИ, 1937.
- Плаксин И. Н. *Металлургия благородных металлов*, *Металлургиздат*, 1943.
- Звягинцев О. Е. *Аффинаж золота, серебра и платиновых металлов*, *Металлургиздат*, 1945.
- Плаксин И. Н., Юханов Д. М. *Гидрометаллургия*, *Металлургиздат*, 1949.
- Мостович В. Я. *Исследование золотосодержащих руд*, Изд. Уральск. Политехн. инст. Свердловск, 1955.
- Бетехтин А. Г. *Платина*, Изд. АН СССР, 1935.
- Звягинцев О. Е. *Геохимия платины*, Изд. АН СССР, 1936.
- Звягинцев О. Е. *Геохимия золота*, Изд. АН СССР, 1941.
- Годэн А. М. *Основы обогащения полезных ископаемых*, *Металлургиздат*, 1946.
- Плаксин И. Н., Руденко К. Г., Смирнов А. Н., Троицкий А. В., Фишман М. А. *Технологическое оборудование обогатительных фабрик*, *Углетехиздат*, 1955.
- Базилевский В. М. *Металлургия вторичных благородных металлов*, *Металлургиздат*, 1947.
- Невский Б. В. *Обогащение россыпей*, *Металлургиздат*, 1947.
- Мостович В. Я. *Пробирное искусство*, ГОНТИ, 1934.
- Бэгби Э. *Пробирное искусство*, ГОНТИ, 1937.
- Плаксин И. Н. *Опробование и пробирный анализ*, *Металлургиздат*, 1947.
- Анисимов С. М. *Флотация золотых руд*, ГОНТИ, 1935.
- Плаксин И. Н., Мясникова Г. А., Околович А. М. *Флотационное обогащение мышьяково-пиритных руд*, *Академиздат*, 1955.
- Гамильтон. *Руководство по цианированию золотых и серебряных руд*, ГОНТИ, 1932.
- Сборник научно-исследовательских работ по металлургии золота, Нисзолотолaborатория, ч. I, 1936; ч. II, 1937.
- Агеенков В. Г., Каковский И. Л. *Электрометаллургия водных растворов (расчеты)*, *Металлургиздат*, 1947.
- Мостович В. Я. *Обработка золотосодержащих руд (глава о хлоринации)*, ГОНТИ, 1932.
- Барышева К. Ф. *Исследование упорных золотосодержащих руд*, *Металлургиздат*, 1939.
- Гросс и Скотт. *Осаждение золота и серебра древесным углем из цианистых растворов*, ГОНТИ, 1938.
- Коллектив авторов. *Аффинаж платиновых металлов*, *Главзолото*, 1937.
- Егер Г. *Аффинаж благородных металлов электролизом*, *Цветметиздат*, 1932.
- Справочник золотоплатиновой промышленности*, т. IV (аффинаж благородных металлов), *Главзолото*, 1936.

- Таггарт А. и др. Справочник по обогащению полезных ископаемых, тт. 1—4, Metallurgizdat, 1949—1952.
- Лейзерович Г. Я. Обжиг в кипящем слое, Metallurgizdat, 1955.
- Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Liefer.: Gold. Silber. Platin, Berlin, 1954.
- Bordeaux L'or et l'argent, Paris, 1926.
- Voisin J. Les Metaux précieux, Paris, 1922.
- Laatsch W. Die Edelmetalle, Berlin, 1925.
- Hoke C. M. Refining Precious Metals Wastes, N.-Y., 1940.
- The Refining of Non-Ferrous Metals, The Institution of Mining and Metallurgy, London, 1950.
- Rose Th. K., Newman W. A. C. Metallurgy of Gold, London, 1937.
- Dorr J. V. N. and Bosqui. Cyanidation and Concentration of Gold and Silver Ores, N.-Y., 1950.
- King A. Gold Metallurgy on the Witwatersrand, Johannesburg, 1950.
- Mellor I. W. A comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical chemistry, London; тома по золоту, серебру (1928) платине и платиновым металлам (1936).
- Rabon Ph. Flotation Plant Practice, 4 Ed, London, 1957.
- Recent Developments in Mineral Dressing, London, 1953.
- Uranium in South Africa, Johannesburg, 1946—1956, 1957, vol. 2.
- Pryor E. J. An Introduction to Mineral Dressing, London, 1955.
- Dallavalle J. M. Micromeritics, London, 1948.
-

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть	По чьей вине
35	14 св.	золота	окиси золота	Считч.
40	1 сн.	Ag	2Ag	Авт. и ред.
77	Подрис. подпись к рис. 19, 3 сн.	при = 5°	при $\alpha = 5^\circ$	Тип.
135	17 св.	мелких частиц, железа,	мелких частиц железа,	Считч.
156	16 сн.	1°	10°	Ред.
159	20 св.	растворяющихся	растворяющих	»
169	Подрис. подпись к рис. 57, 1 сн.	пластинки	шарового слоя	Авт.
178	1 сн.	$\text{Fe}_4 [\text{Fe} (\text{CN})_6]_2$	$\text{Fe}_4 [\text{Fe} (\text{CN})_6]_3$	Кор.
184	14 сн.	$\text{Cu} (\text{CN})_\infty$	$\text{Cu} (\text{CN})_3^{2-}$	Тип.
185	2 св.	$K_{\text{HCu} (\text{CN})_2}^-$	$K_{\text{HCu} (\text{CN})_2}^-$	Кор.
185	16 св.	$K_{\text{HAu} (\text{CN})_2}^-$	$K_{\text{HAu} (\text{CN})_2}^-$	»
233	10 св.	— часть	θ — часть	Тип.
237	17 св.	$q =$	$Q =$	Авт.
258	Вывод, 1 св.	$\text{Al} (\text{OH})_4^{2-}$	$\text{Al} (\text{OH})_4^-$	»
273	3 сн.	Голден и Сайкл	Голден Сайкл	»
319	3 св.	$2 (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_3$	$2 (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$	Считч.