8

ПРОИЗВОДСТВО ДРАГОЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ

Сергей Петрович Зайцев
Финансовый университет при Правительстве РФ, зам. декана,
кандидат экономических наук

Константин Эдуардович Дубровин
Научно-исследовательский институт «Центр экологической промышленной политики»,
инженер

ВВЕДЕНИЕ

К драгоценным металлам относятся золото, серебро, платина и платиноиды: палладий, осмий, иридий, рутений и родий.

Драгоценные (благородные) металлы по сравнению с другими металлами имеют более высокую химическую устойчивость в различных средах, и в первую очередь в отношении образования кислородных соединений.

Несмотря на малое распространение в природе и сравнительно высокую стоимость, благородные металлы и их сплавы имеют широкое применение в современной технике и в быту. Это связано с разнообразием их физико-химических свойств, а также с некоторыми их особыми свойствами.

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

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

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

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

– тяжелые платиновые металлы (осмий, иридий, платина) совместно с золотом;
– легкие платиновые металлы (рутений, родий, палладий) совместно с серебром.

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

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

– наименее устойчивые: серебро, палладий, осмий;
– устойчивые: платина, золото;
– весьма устойчивые: рутений, родий;
– наиболее устойчив иридий.

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

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

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

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

Наиболее устойчивый элемент по отношению к кислороду — платина, по отношению к сере — рутений, по отношению к хлору — иридий, по отношению к фтору — родий. Наиболее легко окисляется кислородом воздуха даже при обычных температурах осмий, образуя летучее соединение OsO_4.

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

Золото и серебро с кислородом образуют характерный для элементов их группы оксид, соответствующий формуле RX).

Соли оксида серебра:

– хлорид серебра нерастворим в воде (этим пользуются при очистке растворов сульфата цинка от хлора);
– легко образуют соединения с аммиаком и растворяются в нем;
– растворяются в:
  а) крепкой соляной кислоте;
  б) гипосульфите, тиомочевине (ThiO);
  в) растворах цианидов щелочных металлов.

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

Особенности образования амальгам благородных металлов:

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

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

Производство драгоценных металлов определяется как извлечение драгоценных металлов из добытых комплексных руд, концентратов и других полупродуктов, содержащих драгоценные металлы, а также из лома и отходов, содержащих драгоценные металлы.

Аффинаж драгоценных металлов — это процесс очистки извлеченных драгоценных металлов от примесей и сопутствующих компонентов, доведение драгоценных металлов до высокого качества.

Наряду с первичным сырьем, перерабатываются также различные виды вторичного сырья: отработанные катализаторы, электронный лом, отходы фото- и кинопромышленности, бракованные изделия, а также техногенное сырье (шлак, кек, пыль). Их доля в общем объеме перерабатываемого сырья неуклонно возрастает.

Аффинаж драгоценных металлов в Российской Федерации осуществляют десять организаций. Их географическое расположение представлено на рис. 8.1, а общие сведения — в табл. 8.1.

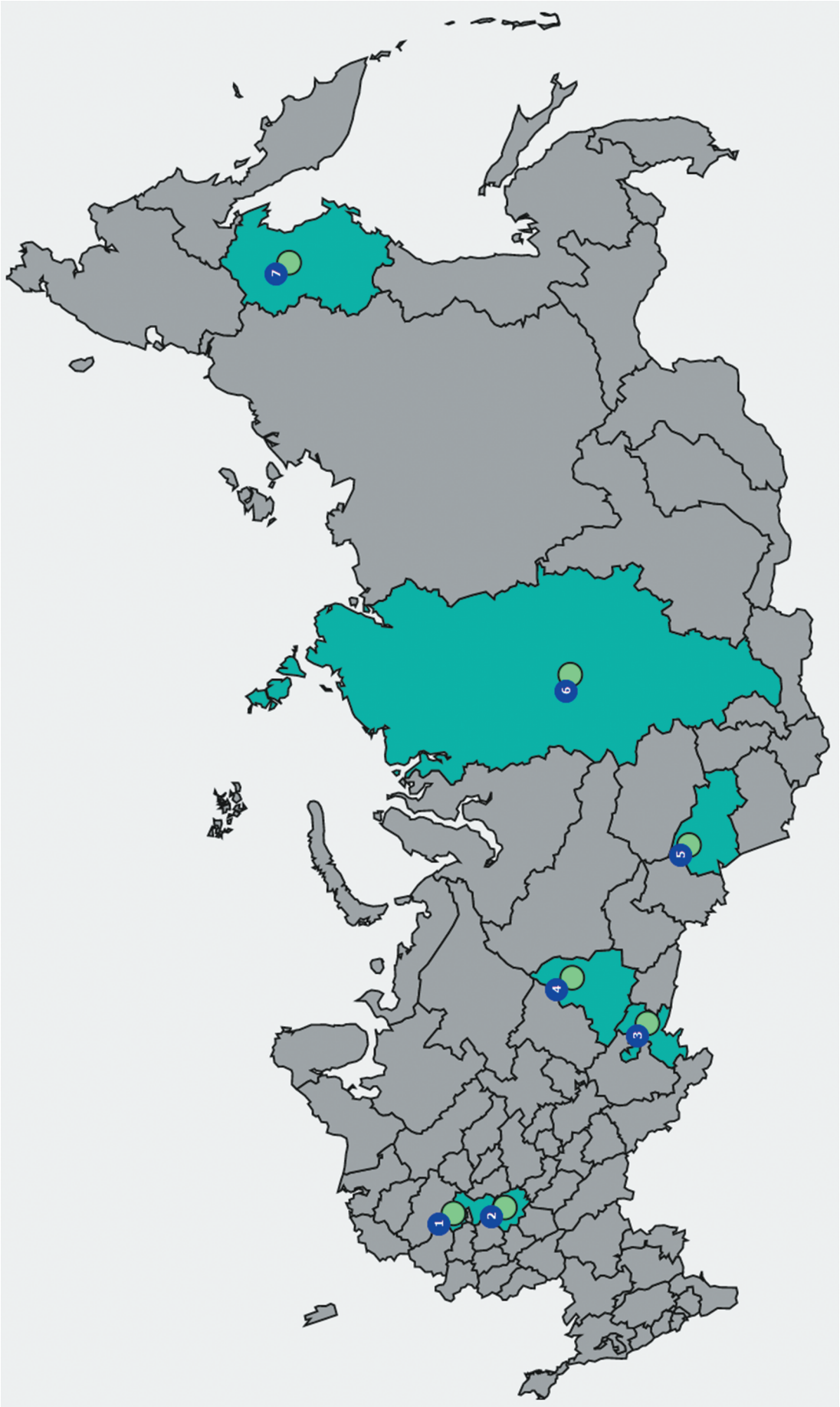


Рис. 8.1. Карта-схема размещения аффинажных предприятий Российской Федерации

Таблица 8.1. Общие сведения о предприятиях России, производящих драгоценные металлы

№ на карте	Регион	Предприятие
1	г. Москва	ФГУП «Московский завод по обработке специальных сплавов»
	Московская область	АО «Щелковский завод вторичных драгоценных металлов»
2	Рязанская область	АО «Приокский завод цветных металлов»
3	Челябинская область	ЗАО «Кыштымский медеэлектролитный завод»
4	Свердловская область	АО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов»
		АО «Уралэлектромедь»
	г. Екатеринбург	ЗАО «Уральские инновационные технологии
5	г. Новосибирск	АО «Новосибирский аффинажный завод»
6	г. Красноярск	ОАО «Красноярский завод цветных металлов имени В. Н. Гулидова»
	Красноярский край	ПАО ГМК «Норильский никель»
7	Магаданская область	ОАО «Колымский аффинажный завод»*

* Колымский аффинажный завод на данный момент есть в перечне предприятий, имеющих право осуществлять аффинаж драгоценных металлов (согласно постановлению Правительства Российской Федерации от 24 октября 2015 г. № 1136), но в настоящее время производство остановлено.

ИСТОРИЯ ЗАРОЖДЕНИЯ И ЦИКЛЫ РАЗВИТИЯ ПРОИЗВОДСТВА ДРАГОЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ

Золото и серебро

Золото и серебро, наряду с медью, были первыми металлами, использовавшимися человеком. Этому способствовало наличие медных, золотых и серебряных самородков в природе. Сначала для производства бытовых предметов, ювелирных украшений и первых монет использовалось неочищенное золото и природный сплав золота и серебра электрон (электрум). Невозможно точно определить время начала очистки золота от примесей, но в древних египетских текстах XX династии (1200–1090 гг. до н. э.) содержатся сведения о двукратной и трехкратной его очистке, а в источниках 1090–945 гг. до н. э. упоминается высокопробное золото.

Во II в. до н. э. в Древнем Египте процесс рафинирования золота заключался в нагревании золота в горшках из глины и костяной золы в присутствии свинца, олова, соли и ячменных отрубей. В античном мире были известны методы получения серебра из чернового свинца, очистка золота и серебра купелированием, извлечение золота из руд амальгамацией, огневое золочение и серебрение.

Алхимия появилась в Египте на рубеже II и III вв. н. э., период алхимии длился более тысячи лет. В этот период были разработаны способы получения серной, азотной, соляной кислот и царской водки, щелочей, изучено взаимодействие кислот с металлами, исследовались процессы, проходящие в растворах, совершенствовалась лабораторная и пирометаллургическая аппаратура.

В начале XV в. азотную кислоту стали использовать для разделения золота и серебра (соотношение золота к серебру составляет 1 : 3) в достаточно крупных масштабах, этот метод

был назван квартированием. Этот метод применялся и для определения пробы золота. Отмечалась возможность выделения серебра из раствора медной проволокой, а медь — железом.

В XVII в. Иоганн Рудольф Глаубер разработал способ получения чистых и концентрированных азотной и соляной кислот.

На протяжении двух веков, с начала XVIII в., все операции по разделению золота и серебра, а также их очистке, в России были сосредоточены на Московском (до 1752 г. — в части разделения золота и серебра, 1763 г. — рафинирования золота, 1776 г. — серебра) и Санкт-Петербургском (с 1748 г.) монетных дворах.

Начало разделению золота и серебра было положено минцмейстером Иваном Мокеевым в 1718 г., сумевшим успешно выделить золото, содержащееся в количестве около 1%, в нерчинском золотистом серебре мокрым способом с помощью крепкой водки (азотной кислоты — HNO_3). Первоначально исходный сплав очищали от примесей (медь, олово, свинец, висмут и др.) купелированием со свинцом. Разделение основывалось на избирательном растворении серебра и немногих оставшихся в сплаве примесей азотной кислотой. Полученное золото после сплавления с бурой в качестве флюса выходило 94–952/3-й пробы. Серебро из раствора осаждали медью или железом и после промывки сплавляли в слитки 94–95-й пробы.

Золото с небольшим содержанием серебра очищали через золотую крепкую водку или акварегис (смесь азотной и соляной кислот). Золотой порошок, гранулированный или тонко раскованный и разрезанный на мелкие кусочки сплав, растворяется в царской водке. Золото и примеси при растворении переходят в раствор, а серебро остается в осадке в виде хлорида серебра. После полного растворения металла раствор упаривают до консистенции сиропа, добавляют соляную кислоту для удаления остатков азотной кислоты, охлаждают и многократно разбавляют для полного осаждения AgCl. После фильтрования раствор поступает на осаждение золота. В качестве лучшего восстановителя настоятельно рекомендовалось использовать купорос или меркуриальный раствор (нитрат ртути (I) — $Hg_2(NO_3)_2$). Хлорид серебра восстанавливают до металла железом, цинком в сернокислом растворе или сплавляют с содой. Золото с большим содержанием серебра, самородки и шлиховое золото очищали через антимонию (сульфид сурьмы — Sb_2S_3).

Для обработки шлака и выделения из него серебра и золота готовили специальный флюс (винный камень, селитра, гласгал, железные опилки, соль). В XVIII в. это был основной способ рафинирования сплавов с большим содержанием золота. Из золота, очищенного через антимонию, были отчеканены червонцы 1712 г., червонцы 1752, 1753 г., проводилось выделение серебра, содержащегося в лигатуре двухрублевых червонных 75-й пробы прежнего чекана с 1756 г. Повышение пробы сплава цементацией отличается от предыдущего способа тем, что обрабатываемый металл не сплавляется, а нагревается в герметично закрытом горшке в специально приготовленном составе, вытягивающем в себя примеси и часть золота.

В 40-х гг. XVIII в. на смену мокрому способу пришел сухой способ («метод Шлаттера») разделения серебра и золота. Данный метод быстро показал преимущество в скорости и стоимости процесса. Уже в 1752 г. все операции по разделению золота и серебра были прекращены в Москве «за великим убытком» и сосредоточены в Санкт-Петербурге. Впоследствии стали применять комбинированный метод, который сочетал в себе мокрый и сухой методы. Гранулированное золотистое серебро смешивали и нагревали с серой без доступа воздуха для перевода серебра в сульфид Ag_2S. Золото выделяли с помощью азотной кислоты, а серебро из расплава его сульфида восстанавливали эквивалентным количеством чистого железа и очищали на гнездах.

В 1819 г. после опытных работ растворение металла азотной кислотой стали проводить не в стеклянных колбах, а в деревянных емкостях, что позволило увеличить разовую загрузку, устранить пирометаллургические операции, а также были зафиксированы меньшие потери металлов. Главный недостаток холодного растворения: черновое золото было

загрязнено, кроме обычной серебряной засады, частицами не полностью растворившегося золотистого серебра и примесями, ранее удаляемыми на гнездах. После долгих экспериментов был определен лучший способ: обработка чернового золота в горячей серной кислоте, позволивший после сплавления получить золото 952/3-й пробы. Черновое золото очищали с помощью серной кислоты.

В 1802 г. французский химик Жан-Пьер-Жозеф д'Арсе предложил способ разделения золота и серебра концентрированной серной кислотой. В 1829 г. на Санкт-Петербургском монетном дворе был введен способ д›Арсе. Для растворения квартованного золота применяли платиновые реторты, вмещающие 3½ пуда металла и 4 пуда концентрированной серной кислоты. Растворение продолжалось ровно 24 часа. В 1831 г. при круглосуточной работе на имеющихся 10 платиновых ретортах месячный выход золота составлял 80 пудов.

В 1831 г. была введена гнездовая отражательная печь. Загрузка в печь составляла 24–40 пудов, тогда как в тигель — до 6 пудов. Плавка на набойке позволяла очищать металл от примесей свинца, мышьяка, сурьмы, железа и висмута. Примеси частью шлаковались с флюсами (песок, бура, селитра), частью улетучивались (As, Sb, Bi), частью всасывались в золу набойки. Гранулирование проводили, выливая расплавленный металл в воду. Разливку выполняли железными ковшами, обмазанными глиной. Растворение квартованного металла производили в чугунных кубах. Чугунные кубы вмещали от 4 до 12 пудов металла и все требуемое для его растворения количество серной кислоты. Крышки котлов были снабжены двумя отверстиями: одно для отвода газа и паров кислоты, другое — для периодического перемешивания раствора и металла железным ломом.

Отстоявшийся раствор сливали в свинцовые емкости, на 1/3 заполненные холодной водой. Для отделения частиц золота и растворения выделившихся кристаллов сернокислого серебра раствор нагревали до легкого кипения, перемешивая деревянными веслами. Далее, раствор сифонами переносили в осадочную емкость, где серебро из его сернокислой соли восстанавливалось медью. Для осаждения серебра использовалась чистая медь, в т. ч. полосы после вырубки монетных кружков. В 1840-х гг. продолжилась практика использования сибирских монет для восстановления серебра с попутным извлечением серебра из них. Сибирские монеты перед использованием стали плющить до толщины серебряного гривенника и скручивать в спираль для увеличения поверхности соприкосновения с раствором сернокислого серебра.

Раствор медного купороса после проверки полноты осаждения серебра солью переносили в осветительные ящики для осаждения просочившихся частиц серебра, после чего он поступал на кристаллизацию. Серебро после тщательной промывки на фильтре, протирки через медное решето и сушки в печи сплавлялось в тигле с флюсами. Расплавленное серебро выливали в чугунные изложницы. Средняя проба серебра, полученного таким методом, составляла 995–998. Золото, полученное в нерастворимом остатке после разваривания серной кислотой квартованного металла, оставалось на дне кубов в виде порошка, перемешанного с кристаллами сернокислого серебра и частью не растворившегося металлического серебра. Для перечистки такого золота его кипятили в очистительных чугунных кубах, заменивших платиновые реторты в 1850 г., со свежей концентрированной серной кислотой.

Лаборатория разделения золота и серебра, перестроенная в 1873–1874 гг., была оснащена самым совершенным на то время оборудованием, в том числе механическими поворотными кубами для перечистки золота, устранявшими распространение паров серной кислоты. Кислота после перечистки поступала на растворение квартованного металла. Золото промывали в глиняных чашках холодной и горячей водой, промытое золото поступало на вторичное разваривание и промывку. Для получения высокопробного золота эти операции повторяли несколько раз. Промытое золото высушивали и прокаливали в отражательных печах на глиняных поддонах, а затем плавили в графитовых тиглях с добавлением буры, селитры, соды. Золото, очищенное этим способом, обычно достигало 996–998-й пробы, а трижды перечищенное — 999-й пробы.

В 1838 г. Томпсоном и Айкеном были проведены первые опыты рафинирования золота хлорированием. Этот способ рафинирования на Монетном дворе в Сиднее (Австралия) был разработан и внедрен Миллером в 1867 г. Применение рафинирования по способу Миллера в Австралии обуславливалось высокой ценой на привозную кислоту и дефицитом серебра для квартования. Впоследствии по способу Миллера рафинировали золото в Южной Африке, Канаде и Англии. Причины, по которым способ получил распространение, заключались в следующих преимуществах перед другими способами: простота выполнения, недорогое оборудование, не требуется серебра, кислот и других реактивов, быстрота выполнения, приемлемые потери золота. Метод основан на действии газообразного хлора, пропускаемого через расплав, на металлы. В первую очередь образуются, переходят в шлак и улетучиваются хлориды неблагородных металлов, затем — серебра и в последнюю очередь — золота и металлов платиновой группы (МПГ). Практическое выполнение процесса Миллера состоит из семи операций: расплавление золота, его хлорирование, отделение рафинированного золота от хлоридов, переплавка чистого золота, извлечение золота из хлоридов, восстановление серебра из хлорида серебра и переплавка металлического серебра.

В 1896 г. в России построен завод по извлечению золота цианированием (первый такой завод построен в Йоханнесбурге (Южная Африка) в 1890 г.). Вскоре цианистый процесс применили для извлечения серебра из руд.

В 1887–1888 гг. в Англии Дж. С. Мак-Артур и братья Р. и У. Форрест получили патенты на способы извлечения золота из руд обработкой их разбавленными щелочными цианистыми растворами и осаждения золота из этих растворов цинковой стружкой. В 1893 г. проведено осаждение золота электролизом, в 1894 г. — цинковой пылью.

В 1917 г. в Южной Африке ввели продувку хлором совместно с воздухом для быстрейшего удаления неблагородных металлов.

Первые попытки электролитического рафинирования серебра предпринял в 70-х гг. XIX в. немецкий электрохимик Северо-Германского аффинажного общества Эмиль Вольвилль, применивший горячие растворы Ag_2SO_4 в серной кислоте.

В 80-х гг. XIX в. Мебиус предложил для этой цели азотнокислые растворы нитрата серебра $AgNO_3$. Такой электролит применяется и в настоящее время. В качестве анода выступает рафинируемый серебряный сплав. Содержание серебра в аноде должно быть не менее 75%, золото в количестве до 20% не мешает проведению процесса. Плотность тока выбирают в зависимости от состава и концентрации примесей. Серебро, медь, другие неблагородные металлы при электрохимическом растворении анода переходят в раствор, золото полностью, платина и палладий частично выпадают в шлам. Для сбора шлама и недопущения загрязнения катодного осадка серебра аноды помещают в чехлы. Серебро осаждается на катоде в виде кристаллов, которые периодически извлекают из ванны. Анодный шлам очищают от серебра, меди, платины, палладия и других металлов поочередной обработкой азотной кислотой, раствором хлорной извести и концентрированной соляной кислотой. Нерастворимый остаток направляют в плавку золотых анодов для электролитического рафинирования золота.

Практическое применение электролитического рафинирования золота началось после появления работ Э. Вольвилля в 1874 г. Аффинаж золота проводили в электролите, состоящем из раствора хлорного золота и соляной кислоты. Аноды отливали из очищаемого сплава, катоды — из тонко прокатанного и рифленого чистого золота. Процесс протекал при постоянном токе. При содержании серебра в сплаве свыше 5% процесс расстраивался вследствие образования плотной корки хлорида серебра на поверхности анода. Методы электролитического аффинажа серебра и золота наиболее совершенны, так как позволяют получать металлы высокой чистоты при попутном извлечении металлов платиновой группы.

В России работы по устройству новой электрической лаборатории начались с выделением на них средств в 1908 г. Медный передел приспосабливали для электролитического рафинирования по способу Вольвилля. Были установлены электрическая станция, паровые котлы и подогреватели, проведены паропровод, трубопровод и водяное отопление.

С выходом положения о промысловом налоге (1902 г.) в России предприятия освобождались от уплаты горной подати и отменялось обязательное представление шлихового золота в казенные золотосплавочные лаборатории для аффинажа. Разрешалось частным лицам устройство лабораторий и вообще всякого рода заведений для сплава шлихового золота и очистки золота, серебра и платины. Однако до Первой мировой войны не было учреждено ни одного частного предприятия по очистке золота и серебра.

В августе 1921 г. Петроградский монетный двор был запущен как «Медально-аффинажный завод» и начал чеканку серебряных, а с 1923 г. — золотых монет в ходе денежной реформы 1922–1924 гг. В 1922 г. при Металфонде была образована Плавильно-аффинажная лаборатория с включением в нее уже существующей гохрановской плавильной. В лаборатории внедрялся метод очистки золота хлорированием. Полномасштабное аффинажное производство на Монетном дворе в 1921–1924 гг. не возобновлялось. На оставшемся после эвакуации оборудовании проводили операции по снятию позолоты с серебряных изделий и выделение драгоценных металлов из соров. В 1925–1926 гг. на Ленинградском монетном дворе производилось рафинирование золота электролизом. Свидетельства об аффинажных операциях на Ленинградском монетном дворе после 1926 г. обнаружить не удалось. 12 января 1926 г. на базе Плавильно-аффинажной лаборатории был образован «Аффинажный завод НКФ СССР». В 1936 г. основным способом аффинажа золота стал электролиз в солянокислых ваннах, хлорирование расплава осталось только в качестве вспомогательного процесса. В 1991 г. предприятие получило название «Новосибирский аффинажный завод». С распадом СССР не удалось сконцентрировать аффинаж всего добываемого на территории СССР золота и серебра в одном месте.

Характеристика технологических циклов развития производства золота и серебра приведена в табл. 8.2.

Таблица 8.2. Основные этапы технологических циклов развития производства золота и серебра

Период, годы	Цикл	Научно-технический этап	Технико-экономический этап	Экономически-социальный этап	Социально-регуляторный этап
До 1718	Первый (зарождение технологий рафинирования золота и серебра)	Очистка золота и серебра купелированием. Применениеогневого золочения и серебрения	Разработка и совершенствование способов взаимодействия кислот с металлами	Высокий спрос на золото и серебро	Высокая трудоемкость
1718–1802	Второй (изобретение мокрого и сухого метода)	Разделение золота и серебра с помощью азотной кислоты (крепкой водки)	Совершенствование метода разделения золота и серебра	Рост потребления золота и серебра	Малая производительность
1802–1867	Третий (изобретение способа Д'Арсе)	Разделение золота и серебра с помощью серной кислоты	Более высокая чистота металла. Совершенствование метода разделения золота и серебра	Увеличение спроса на золото и серебро	Высокая трудоемкость и малая производительность
1867–1874	Четвертый (изобретение способа Миллера)	Рафинирование золота хлорированием	Попутное извлечение серебра, МПГ и меди	Рост потребления золота и серебра	Низкая трудоемкость, высокая производительность
1874 и далее	Пятый (открытие электролитического рафинирования)	Наиболее совершенный метод аффинажа	Метод с высокой степенью очистки, большой производительностью, безвреден	Рост потребления золота и серебра	Введение положения о промысловом налоге. Разрешение на устройство частных аффинажных лабораторий

Металлы платиновой группы

В самородном виде платина была известна в Древнем Египте, Абиссинии, Иберии, Южной Америке и на острове Борнео. Были найдены изделия, состоящие из природного сплава платины с металлами платиновой группы, железом, следами золота и серебра. По-видимому, был известен способ пайки платины золотом. Артефакты из очищенной платины неизвестны.

Использование платины осложнялось трудностью ее расплавления ($t_{пл\ Pt}$ = 1773,5° С) и отсутствием методов очистки ее от примесей и получения ковкого металла. Впервые платину начали аффинировать в 70-х гг. XVIII в.

М. де Лиль в 1773–1774 гг. получил ковкую форму платины. А. Л. Лавуазье в 1882 г. расплавил очень маленькое количество (0,3–0,4 г) платины в струе кислорода, направленной на кусок древесного угля.

В конце XVIII в. платину начали использовать для изготовления тиглей, посуды и ювелирных украшений.

Ковкую платину получали разными методами. Француз Пьер-Франсуа Шабано, работавший в Испании, получал ковкую платину прессованием металлического осадка, полученного прокаливанием хлорплатината аммония — $(NH_4)_2[PtCl_6]$. В 1783 г. ему был выдан патент на способ получения ковкой платины.

В первой четверти XIX в. к наиболее важным научно-техническим проблемам, имевшим большое практическое значение, относилось создание эффективной технологии переработки платины. Ученые многих стран вели длительные поиски методов получения чистой и ковкой платины, пригодной для изготовления изделий. При этом пытались применять различные способы.

В 1775 г. парижский ювелир Жанетти предложил сплавлять платину в муфельных печах с мышьяком и поташом, но это был сложный и небезопасный процесс (при высокой температуре выделялся сильно ядовитый мышьяк). Жанетти очищал шлиховую платину от железа сплавлением трех частей платины с шестью частями белого мышьяка и двумя частями поташа (K_2CO_3). Полученный слиток перекладывали в чистый тигель и заново расплавляли, затем процесс переплавки повторяли. Очищенный от железа сплав помещали в тигель с плоским дном, добавляли еще одну часть мышьяка и 1/3 поташа и расплавляли самым сильным жаром. После остывания плоские слитки имели массу на 1/2 больше исходной сырой платины. Удаление мышьяка проводили в муфельных печах при равномерном нагреве пластин в течение 6 часов и последующем закаливании в масле. Последнюю операцию повторяли до тех пор, пока были заметны улетучивающиеся пары мышьяка. Когда пары переставали быть видимыми, давали самый сильный жар, какой возможно. После очистки в азотной кислоте и промывки в воде платиновые пластины были готовы к проковке.

Граф Мусин-Пушкин примерно в 1797 г. предложил способ получения ковкой платины из ее механической смеси со ртутью. Платиновую губку Мусин-Пушкин получал обычным способом — прокаливанием хлорплатината аммония. Губку промывали в воде и кипятили в разбавленной соляной кислоте для удаления остатков железа. Смесь платины со ртутью прессовали в деревянном цилиндре, при этом удаляли излишек ртути. Твердую квазиамальгаму умеренно нагревали в тигле в течение 2–3 часов для удаления ртути, а затем доводили до белого каления. Данный метод широко не применялся, но обработка платиновой губки кипячением в разбавленной соляной кислоте для удаления железа и других примесей вошла в дальнейшую практику.

Уильям Хайд Волластон в 1803 г. выделил в чистом виде платину и открыл палладий, а в 1804 г. — родий. В 1803–1804 гг. Смитсон Теннант, старший партнер Волластона, из остатка после растворения платины выделил в порошке два новых элемента — иридий и осмий.

В 1805 г. Волластон разработал новый процесс получения платины. Процесс постоянно совершенствовался и хранился в секрете, был опубликован только в 1828 г. Растворение сырой платины Волластон вел в разбавленной царской водке с небольшим избытком азотной кислоты. Не допускалось полное растворение сырой платины. Этими мерами замедлялся переход иридия в раствор (иридий частично растворим в царской водке). Раствор выпаривали досуха, разбавляли водой, фильтровали, отстаивали и снова фильтровали. Осаждение платины из раствора проводили насыщенным раствором хлорида аммония. Осадок хлорплатината аммония тщательно промывали, уплотняли и осторожно нагревали в графитовом тигле, где платина восстанавливалась до металла. Губчатую платину промывали для удаления солей и перетирали. Крупные частицы измельчали деревянным пестиком, чтобы не заглаживать металл, а слишком мелкие — отмучивали водой. Полученную пульпу, состоящую из примерно одинаковых частиц металла и воды, помещали в латунный цилиндр и прессовали. Полученный агломерат осторожно нагревали до красного каления для удаления воды и увеличения сцепления металлических частиц. Затем агломерат размещали вертикально на подставке с кварцевым песком, накрывали огнеупорным сосудом и подвергали максимально возможному нагреванию в течение 20 минут. Проковку выполняли молотом при вертикальном расположении горячего агломерата на наковальне. Платина, полученная Волластоном, была далека от химически чистой, но по качеству считается лучшей из всех, что были произведены до него.

В 1826 г. выдающийся инженер П. Г. Соболевский вместе с В. В. Любарским разработал простой и надежный способ получения ковкой платины. Этому способствовал случайно остановленный опыт по сплавлению платины в угольной набойке, давший возможность наблюдать агломерацию частиц платины при нагревании. Первое время платиновую губку помещали в железную цилиндрическую изложницу и прессовали в холодном состоянии на винтовом прессе. Запрессованный диск вынимали из изложницы, нагревали до температуры белого каления (свыше 1200° С) и выдерживали при этой температуре длительное время, после чего его еще раз подвергали сжатию в горячем состоянии. Компактный диск ковали в полосу или пруток. Впоследствии второе прессование стали проводить с охлажденным диском, что значительно упростило процесс. Величина диска никак не сказывалась на свойствах платины. Ковкими и пластичными были как маленькие, так и большие кружки. Платиновую губку получали традиционным способом. Предварительно очистив от крупных частиц железа, сырую платину помещали в трубчатую реторту на песчаной бане и заливали четырехкратным количеством царской водки. Реторта герметично соединялась с улавливающими оксиды азота сосудами, частично заполненными водой. Нагревание реторты продолжалось и после окончания растворения, наблюдаемого по прекращению выделения бурого газа, для упаривания раствора и улавливания свободной кислоты. Сгущенный царсководочный раствор, не разбирая прибора, переносили сифоном в выпарительные фарфоровые чаши и в специальных печах упаривали досуха. В реторту насыпали новое количество сырой платины, выливали из уловителей раствор азотной кислоты, корректировали по предварительному расчету соляной кислотой, добавляли необходимое количество свежей царской водки и начинали новое растворение. Черный нерастворимый осадок, состоящий в основном из осмистого иридия, выгружали из реторты периодически. Выпаренный досуха раствор платины разбавляли горячей водой, остужали, фильтровали и отправляли на осаждение насыщенным раствором хлорида аммония. Осаждение проводили в два приема. В первый прием в раствор платинохлороводородной кислоты — $H_2[PtCl_6]$ — добавляли хлорид аммония в количестве меньшем, чем необходимо для полного осаждения, и получали светлый осадок желтого хлорплатината аммония — $(NH_4)_2[PtCl_6]$. Отделенный от полученного осадка раствор поступал на второе осаждение хлоридом аммония. Второй осадок имел более темный цвет, так как был загрязнен иридием и другими примесями. Губчатую платину, полученную из светлых осадков, промывали

водой, кипятили с разбавленной соляной кислотой, еще раз промывали и отправляли на приготовление ковкой формы. Губчатую платину из темных осадков растворяли в царской водке и отправляли проходить весь цикл.

Этот способ позволял делать из уральской платины изделия высокого качества. Таким образом, Соболевский заложил основы порошковой металлургии. По способу П. Г. Соболевского и В. В Любарского аффинировали всю русскую платину для изготовления из нее монеты с 1828 по 1841 г.

Кажущаяся простота процесса аффинажа платины по способу Соболевского — Любарского, позволяющему перерабатывать большие объемы сырья, имела свои негативные моменты. Ковкая платина имеет в своем составе значительное количество примесей иридия, родия, палладия, рутения, меди, железа, никеля.

В 1841 г. исследование Клаусом химических свойств МПГ дало возможность в дальнейшем применить их в целях аффинажа. Он отметил причины возникновения основных недостатков способов Соболевского — Любарского и Деберайнера. Клаус предложил два способа получения чистой платины. Один из них вошел в дальнейшую практику аффинажа под названием «метод проф. К. К. Клауса» или «метод Клауса — Барабошкина».

В 1859 г. французские ученые А. Э. Сент-Клер Девиль и А. Дебре впервые выплавили платину в печи в кислородно-водородном пламени. Это изобретение преобразило металлургию платины, резко удешевило производство платиновых изделий и еще более повысило их качество.

С 1867 г. в России очищение платины на Монетном дворе стало необязательным для частных промышленников. Министерство финансов могло разрешать частным лицам устанавливать лаборатории и заведения по очистке платины.

В 1875 г. было основано Товарищество Тентелевского химического завода для производства серной, азотной и соляной кислот, в составе которого заработала платиновая мастерская по изготовлению платиновой посуды и оборудования.

С 1867 г. аффинаж платины в России был прекращен, и до 1914 г. всю шлиховую платину вывозили за границу, так как 90% капиталовложений в уральские платиновые предприятия принадлежали иностранным фирмам.

Решение о создании первого отечественного аффинажного производства было принято в 1914 г. Аффинажный завод акционерного общества Николае-Павдинского горного округа начал работу в Екатеринбурге в 1916 г.

В 1916 г. начали выпускать лишь губчатую платину и только в 1923 г. стали выделять спутники платины.

Екатеринбургский аффинажный завод (Свердловский завод по обработке цветных металлов) наряду с аффинажем платины, золота и серебра начал промышленное производство чистых МПГ: в 1922 г. — палладия, 1923 г. — иридия, 1925 г. — родия, 1927 г. — осмия, 1928 г. — платины «Экстра», 1930 г. — рутения. С внедрением кислородно-водородной плавки, проката и ковки началось производство лабораторной посуды и термоэлектродной проволоки. В 1941 г. в состав предприятия влился эвакуированный завод «Платиноприбор», доля металлообработки в составе продукции составила 77%. В 1941–1943 гг. сотрудники завода участвовали в пуске аффинажного завода в г. Красноярске. Свердловский завод ОЦМ участвовал в программе выпуска памятных монет 1977–1980 гг. из драгоценных металлов, посвященных Играм XXII Олимпиады в Москве.

Московский завод «Платиноприбор» был основан в 1918 г. на базе мастерской фирмы «И. П. Хлебников, сыновья и Ко». В 1946 г. из состава завода был выделен Завод мельхиоровых изделий, переименованный в 1959 г. в Московский завод по обработке специальных сплавов. В этом же году Московский платиновый завод прекратил свое самостоятельное существование, став цехом Завода электротермического оборудования.

7 апреля 1939 г. было принято Постановление ЦК ВКП(б) и Совнаркома СССР о строительстве аффинажного предприятия в Красноярске. Первая продукция — платина и палладий из норильских шламов — была выдана в 1943 г. В 1950-х гг. на Красцветмете было освоено производство МПГ, золота и серебра. Основным поставщиком сырья для Красцветмета являлся «Норильский никель».

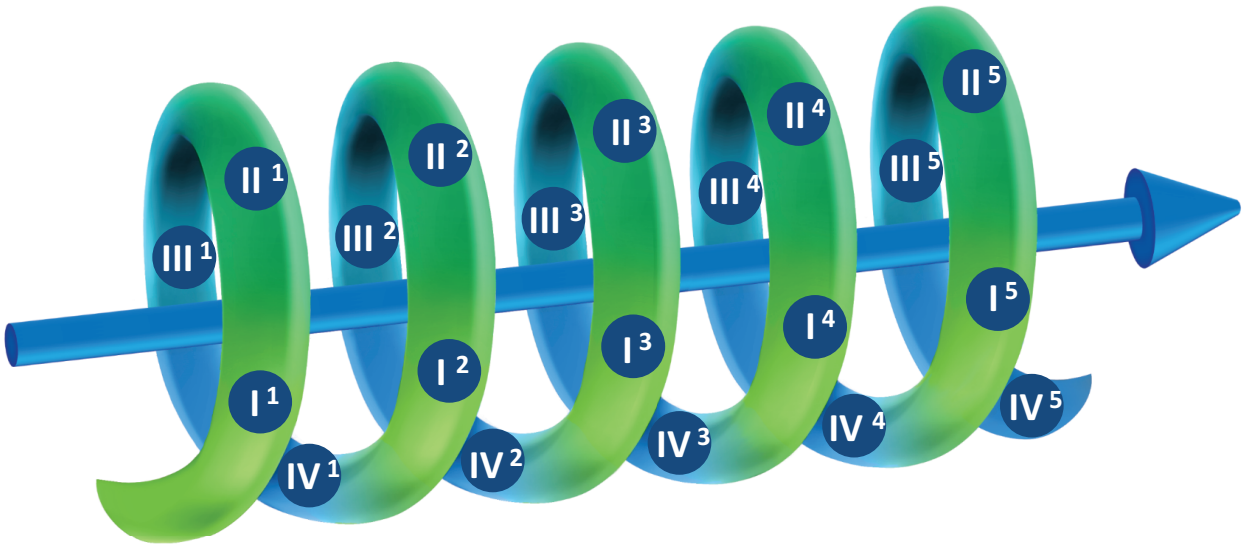
11 февраля 1974 г. вышло Постановление ЦК КПСС и Совета Министров СССР о строительстве Приокского завода цветных металлов.

Таблица 8.3. Основные этапы технологических циклов развития производства металлов платиновой группы

Период, годы	Цикл	Научно-технический этап	Технико-экономический этап	Экономически-социальный этап	Социально-регуляторный этап
1773–1775	Первый (первое получение ковкой платины)	Получение платины прокаливанием хлорплатината аммония	Поиски эффективных методов получения платины	Признание ценности платины. Попытки применения в ювелирном деле	Проявление большого интереса ученых к получению платины
1775–1797	Второй (метод Жанетти)	Очистка платины мышьяком	Поиск безопасных процессов очистки	Более широкое применение платины в ювелирном деле	Высокая трудоемкость, вредность процесса. Высокое содержание примесей
1797–1805	Третий (способ Мусин-Пушкина)	Получение ковкой платины с помощью ртути	Поиск безопасных процессов очистки. Очистка платины от железа	Более широкое применение платины в народном хозяйстве	Высокая трудоемкость, вредность процесса. Высокое содержание примесей
1805–1827	Четвертый (способ Волластона)	Метод аффинажа платины в царской водке	Поиск безопасных процессов очистки	Широкий ассортимент продукции из платины	Более высокое качество металла
1827–1841	Пятый (метод Соболевского и Любарского)	Метод аффинажа платины в царской водке с хлористым аммонием	Заложены основы порошковой металлургии	Производство платиновых монет. Стоимость платины увеличилась в пять раз	Высокая производительность
1841 и далее	Шестой (открытие А. Сент-Клер и Девилля, Ж. Дербе)	Первая выплавка платины в печи кислородно-водородном пламенем	Высокая степень очистки металла от примесей	Быстрое повышение спроса и цен на платину	Высокое качество металла. Дешевизна производства

Эволюция технологий производства золота, серебра и металлов платиновой группы

Каждый цикл обусловлен определенным этапом, который дает новый толчок к развитию технологий. Последовательное прохождение всех этапов приводит к завершению цикла развития отрасли, после чего цикл повторяется (рис. 8.2, 8.3).



I Научно-технический этап

II Технико-экономический этап

III Экономически-социальный этап

IV Социально-регуляторный этап

I 1 — очистка золота и серебра купелированием, применение огневого золочения и серебрения

II 1 — разработка и совершенствование способов взаимодействия кислот с металлами

III 1 — высокий спрос на золото и серебро

IV 1 — высокая трудоемкость

I 2 — разделение золота и серебра с помощью азотной кислоты (крепкой водки)

II 2 — совершенствование метода разделения золота и серебра

III 2 — рост потребления золота и серебра

IV 2 — малая производительность

I 3 — разделение золота и серебра с помощью серной кислоты

II 3 — более высокая чистота металла, совершенствование метода разделения золота и серебра

III 3 — увеличение спроса на золото и серебро

IV 3 — высокая трудоемкость и малая производительность

I 4 — рафинирование золота хлорированием

II 4 — попутное извлечение серебра, МПГ и меди

III 4 — рост потребления золота и серебра

IV 4 — низкая трудоемкость, высокая производительность

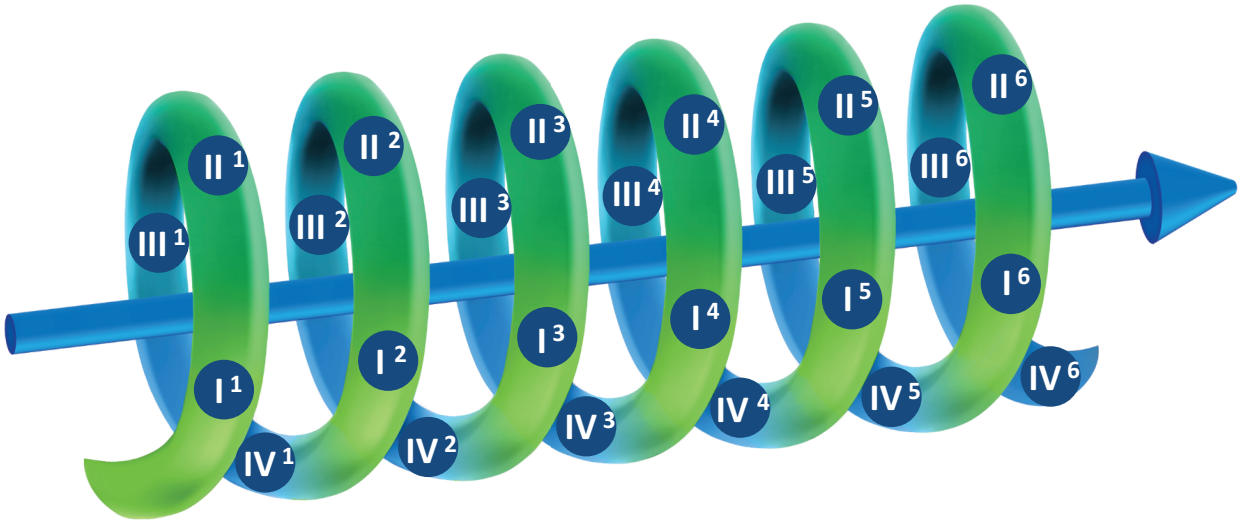
I 5 — наиболее совершенный метод аффинажа

II 5 — метод с высокой степенью очистки, большей производительностью, безвреден

III 5 — рост потребления золота и серебра

IV 5 — введение положения о промысловом налоге, разрешение на устройство частных аффинажных лабораторий

Рис. 8.2. Эволюция технологий производства золота и серебра



I Научно-технический этап

II Технико-экономический этап

III Экономически-социальный этап

IV Социально-регуляторный этап

I 1 — получение платины прокаливанием хлорплатината аммония

II 1 — поиски эффективных методов получения платины

III 1 — признание ценности платины, попытки применения в ювелирном деле

IV 1 — появление большого интереса ученых к получению платины

I 2 — очистка платины мышьяком

II 2 — поиск безопасных процессов очистки

III 2 — более широкое применение платины в ювелирном деле

IV 2 — высокая трудоемкость, вредность процесса, высокое содержание примесей

I 3 — получение ковкой платины мышьяком

II 3 — поиск безопасных процессов очистки, очистка платины от железа

III 3 — более широкое применение платины в народном хозяйстве

IV 3 — высокая трудоемкость, вредность процесса, высокое содержание примесей

I 4 — метод аффинажа платины в царской водке

II 4 — поиск безопасных процессов очистки

III 4 — широкий ассортимент продукции из платины

IV 4 — более высокое качество металла

I 5 — метод аффинажа платины в царской водке с хлористым аммонием

II 5 — заложены основы порошковой металлургии

III 5 — производство платиновых монет, стоимость платины увеличилась в пять раз

IV 5 — высокая производительность

I 6 — первая выплавка платины в печи кислородно-водородным пламенем

II 6 — высокая степень очистки металла от примесей

III 6 — быстрое повышение спроса и цен на платину

IV 6 — высокое качество металла, дешевизна производства

Рис. 8.3. Эволюция технологий производства металлов платиновой группы

Ресурсоэфффективность в рамках исторического развития отраслей промышленности рассматривается как важнейший фундаментальный концепт перехода технологического развития на новый уровень. При этом метод исследования сосредоточен на изучении реакции отрасли как целого на изменяющиеся условия, без подробного описания механизма работы и внутреннего устройства той или иной технологии, так как в рамках постановленной задачи это не является первостепенным объектом изучения.

ОПИСАНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ ПРОИЗВОДСТВА ДРАГОЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ

Технологии производства золота

В качестве исходного первичного сырья используют россыпное или рудное золото. В металлургии меди извлекают так называемые попутные золото и серебро. Металлы концентрируют в серебряно-золотом сплаве (сплав Доре), который получают из медеэлектролитных шламов, образующихся в процессе производства катодной меди.

Данный сплав, в зависимости от состава перерабатываемых шламов, содержит золото и серебро в разных соотношениях, и это обстоятельство необходимо учитывать при выборе способа дальнейшей переработки сплава Доре, а также оборотных продуктов аффинажного производства.

При значительном (более 15–20%) содержании серебра в сплаве Доре производится перевод серебра в раствор (как правило, азотнокислый) химическим или электрохимическим способами.

Согласно схеме, богатое по золоту сырье подвергают вскрытию; самыми распространенными способами являются растворение золота в царской водке либо гидрохлорирование (пропускание хлора через раствор 0,1–0,5 М HCl[1]. На этой головной стадии происходит более тонкое разделение золота и серебра и образование двух продуктов, перерабатываемых раздельно: золотосодержащего раствора и серебросодержащего твердого осадка.

Золото выделяют из раствора, также применяя разные приемы. Это может быть:

– восстановление с получением порошка золота под действием таких восстановителей, как сульфит натрия, сульфат железа (II), нитрит натрия, щавелевая кислота, сахар[2];
– электрохимическое выделение с получением золота на катоде;
– экстракция золота (III).

Получаемый в результате восстановления порошок золота переплавляют на аноды и подвергают электролитическому рафинированию. Именно этот процесс является завершающей операцией получения золота высокой чистоты (99,99%) на подавляющем большинстве предприятий. Рафинирование ведут в электролизерах с растворимыми золотыми анодами, в качестве электролита служат солянокислые растворы золотохлористо-водородной кислоты или раствор царской водки, катоды — титановые пластины, на которые в результате электролиза осаждается золото.

В случае если реализуется экстракционная технология, золото выделяют из солянокислого (2–5 М HCl) раствора тринбутилфосфатом, а реэкстракцию его из органической фазы осуществляют раствором восстановителя, того же сульфита натрия. Полученный порошок металлического золота по чистоте отвечает золоту высокой пробы.

Заключительная стадия технологической схемы получения слитков различной массы и гранул, отвечающих требованиям государственных стандартов.

На тех предприятиях, которые перерабатывают упорное золотосодержащее сырье (главным образом рудное золото), практически повсеместно реализуется цианидная технология, которая предполагает цианирование концентратов с переводом золота в раствор в виде прочных цианидных комплексов с последующим выделением золота из растворов двумя известными и хорошо отработанными путями:

– восстановлением цинковой пылью;
– сорбцией на активированном угле.

Оба эти процесса можно рассматривать как процессы предварительного концентрирования золота. Они не являются высокоселективными и предполагают обязательное проведение

[1] В случае растворения в царской водке появляется дополнительная операция удаления избытка азотной кислоты из раствора после вскрытия.

[2] Первые два реагента используются наиболее часто.

аффинажа. Именно цианидная технология таит в себе основные экологические опасности, связанные с выбросами высокотоксичных веществ в атмосферу и сбросами с отработанными растворами.

До настоящего времени не утратил своего значения для аффинажа золота хлорный метод Миллера, который был предложен еще в конце XIX в. Он получил распространение для аффинажа сплавов Доре, содержащих 88–90% золота, 7–11% серебра, а также медь, железо, цинк. Его суть заключается в том, что при пропускании газообразного хлора через расплав перерабатываемого исходного сырья все содержащиеся в нем компоненты переходят в форму хлоридов, за исключением золота. Термодинамика этого процесса такова, что золото начинает реагировать с хлором только после того, как прохлорируются примеси, включая серебро. Хлориды в виде шлака собираются на поверхности расплава, затем отделяются от него: из них получают серебро, а золото, полученное по методу Миллера, также дополнительно аффинируют электрохимическим путем до необходимой степени чистоты.

Пирометаллургические операции (коллектирующие плавки) применимы и к отдельным видам бедного вторичного сырья, однако только после его классификации и отделения от примесей органических соединений и материалов. Это относится не только к золотосодержащему сырью, но и к материалам, содержащим другие драгоценные металлы (серебро, МПГ).

Основные этапы

Опробование сырья. Поступающее на аффинаж сырье поступает на стадию опробования, которое проводят двумя способами:

– проведением приемной плавки;
– головным опробованием.

Приемная плавка. Цель приемной плавки — получение однородного по химическому составу сплава. При этом в результате шлакообразования происходит максимальное удаление примесей и получается необходимый для аффинажа удобной формы сплав, из которого отбирают представительную пробу.

Процесс проведения приемной плавки включает:

– приготовление шихты и плавку;
– отбор огненно-жидкой пробы по окончании плавки;
– розлив металла в слитковые изложницы;
– маркировку слитков;
– взвешивание и затаривание шлаков.

В процессе приемной плавки получают:

– слитки лигатурных сплавов;
– пробные слитки;
– слитки-оплавки;
– третичные шлаки;
– отходящие газы;
– лабораторные и контрольные пробы.

Головное опробование. Операцию головного опробования проводят с сыпучими материалами. В результате ее проведения достигается получение однородного по химическому составу сыпучего материала и подготовка представительной пробы. В процессе головного опробования путем измельчения, классификации и сокращения отобранного в требуемом процентном соотношении материала получают:

– опробованный сыпучий материал;
– лабораторные и контрольные пробы.

Лигатурная плавка. Лигатурную плавку проводят для получения сплава такого состава и формы, которые пригодны для проведения последующих операций аффинажа золота.

Сырьем для лигатурной плавки служит приемное сырье, сплавляемое с оборотными полупродуктами: шлам электролиза серебра, остатки анодов электролиза золота и серебра, оборотные остатки катодного золота, цементное золото после осаждения из маточных растворов, сплавы от плавки отходов. В зависимости от содержания серебра в исходном сырье и полупродуктах в расплав добавляют серебряный или медный лом либо порошок этих металлов.

Лигатурная плавка включает следующие стадии:

– расплавление металла и оборотных полупродуктов;
– дозировка серебросодержащего сплава, лома или порошка;
– дозировка медного лома или порошка;
– отливка металла (в аноды или гранулы).

Расплавление металла производят в графитовых тиглях, установленных в печь индукционного типа. Перед разливом металла в анодные изложницы вставляют тонкие золотые пластины (ушки) из золота, предназначенные для подвешивания анодов на контактную штангу в электролизной ванне. Отливку расплава в аноды производят на специальных станках с комплектом наборных изложниц.

Розлив лигатурного золота в гранулы производят в специальную емкость, наполненную водой.

Растворение лигатурного золота. Растворение золотых лигатурных сплавов для проведения гидрометаллургического рафинирования и получения электролита для электролитического рафинирования выполняют либо электрохимическим способом, либо растворением в царской водке.

Электрохимическое растворение. Электрохимический способ основан на анодном растворении золотого лигатурного сплава в растворе соляной кислоты при воздействии электрического тока. Процесс проводят в электролизере с разделенным диафрагмой (ионообменной мембраной) катодным и анодным пространством, в результате чего золото на катоде не осаждается, а образует анолит — раствор золотохлористоводородной кислоты. На катоде в процессе электролиза разряжается водород. Несмотря на применение диафрагм, имеет место частичный перенос анионов золота к катоду, где происходит разряжение с образованием осадка золота (цементное золото).

В процессе растворения золотого сплава в раствор наряду с золотом переходят все растворимые в соляной кислоте примеси. Серебро в виде хлорида выпадает в шламовый осадок.

Растворение в царской водке. Способ основан на растворении лигатурного золота в царской водке, в результате чего образуется золотохлористоводородная кислота. Помимо растворения в смеси соляной и азотной кислот, возможно растворение методом гидрохлорирования.

Следует отметить, что сырьем для растворения золота и/или приготовления электролита служат:

– лигатурное золото в виде гранул;
– золотой шлам, полученный в процессе аффинажа серебра;
– катодное золото в виде обрезков ушек, лент, дендритов;
– цементное золото, полученное при доосаждении из маточных растворов и отработанных электролитов;
– высокопробное лигатурное золото в виде гранул и остатков анодов.

Электролитическое рафинирование. Электролиз золота основан на анодном растворении золотого сплава под действием постоянного электрического тока в растворе золотохлористоводородной кислоты, содержащем свободную соляную кислоту, и осаждении золота на катоде.

В результате электролиза получают следующие продукты:

– катодное золото, которое направляют на плавку в готовую продукцию или, в случае несоответствия готовой продукции химическому составу по ГОСТ 6835–2002, — в аноды для II стадии электролиза;
– остатки анодов, которые направляют на легирование в плавку анодов для I или II стадии электролиза;
– хлорид серебра, который направляют на переработку;
– отработанный электролит, который направляют на доизвлечение драгоценных металлов;
– газовую фазу, поступающую на газоочистку.

В случае несоответствия химического состава катодного золота, полученного в результате проведения I стадии электролиза по ГОСТ 6835–2002, а также в целях получения готовой продукции с гарантированной массовой долей основного металла не менее 99,99% проводят II стадию электролиза катодного металла, полученного в результате I стадии электролиза. Сырьем для приготовления электролита в этом случае служит катодное золото и дендриты I стадии электролиза, обрезки ушек, отбор в виде анодов. Процесс электролиза проводят аналогично технологическим операциям первой стадии электролиза при тех же технологических параметрах и составе электролита.

Обработка продуктов электролиза. *Катодное золото* промывают горячей водой от электролита, подвергают внешнему осмотру, при этом с поверхности механически удаляют хлористое серебро, удаляют дендриты. В целях удаления с поверхности катодного золота оставшихся примесей его обрабатывают соляной кислотой, а затем промывают водой. Промытое катодное золото сушат в сушильных шкафах, затем взвешивают, затаривают и направляют на плавку. Обрезки, дендриты сушат, взвешивают и направляют на легирование в плавку анодов для I или II стадии электролиза. Соляную кислоту после обработки катодного золота используют для приготовления электролита или при обработке полупродуктов.

Отработанный электролит направляют на осаждение золота аналогично маточным растворам гидрометаллургического аффинажа.

Анодный шлам содержит хлорид серебра, хлорид свинца, хлориды других металлов, золото в виде тонкого порошка, дендриты катодного золота, не растворившиеся части анодов. Шлам промывают водой от электролита, отделяя хлорид серебра от частиц металлического золота. Дендриты катодного золота и не растворившиеся фрагменты анодов промывают водой, сушат, взвешивают и направляют на легирование на плавку в аноды.

Хлорид серебра восстанавливают железным порошком при перемешивании в растворе соляной кислоты с концентрацией 30÷40 г/л либо нейтрализуют пульпу гидроксидом натрия и восстанавливают серебро гидразингидратом или другим восстановителем. Восстановленное серебро промывают на фильтре водой и сушат, после чего перерабатывают совместно с продуктами аффинажа серебра.

Гидрометаллургическое рафинирование. Процесс включает следующие стадии:

– растворение лигатурного золота;
– денитрация;
– фильтрация, разбавление и выдерживание (отстаивание) растворов в целях осаждения серебра с последующей тонкой фильтрацией;

– осаждение порошка золота из растворов пентаоксодисульфатомдинатрия ($Na_2S_2O_5$) или сульфитом натрия (Na_2SO_3);
– отмывка порошка золота, сушка, плавка;
– переработка маточных растворов, содержащих золото и МПГ.

Денитрация растворов — это удаление нитрат-ионов из раствора, полученного в результате растворения лигатурного золота в царской водке. Ее проводят путем упаривания до получения влажных солей либо добавления карбамида (мочевины).

Осаждение золота. Золото из солянокислых растворов селективно выделяют действием сульфита натрия или пентаоксодисульфатомдинатрия:

Восстановление золота проводят в осадительных реакторах. Осадок золота на фильтре промывают и отфильтровывают. Промытый осадок сушат, взвешивают и направляют на плавку готовой продукции.

Продуктами проведения процесса гидрометаллургического рафинирования золота являются:
– отработанный электролит;
– маточный раствор;
– промывные воды;
– газовая фаза.

Отработанный электролит, маточные растворы и промывные воды от осаждения золота поступают на доосаждение золота в осадительный реактор.

Доосажденное золото фильтруют и без отмывки передают на растворение очередных партий золота либо сушат и передают на плавку лигатурного золота. Маточные растворы доосаждения золота направляют на очистку, а газовая фаза поступает на газоочистку.

Получение готовой продукции. Катодное золото или золотой порошок плавят и разливают в слитки или в гранулы. Гранулы используют для изготовления мерных слитков или для отгрузки потребителю. Полученная готовая продукция должна соответствовать по химическому составу, форме, массе, маркировке, качеству поверхности требованиям государственных стандартов.

Плавка слитков. Металл, предназначенный для плавки слитков, загружают в тигель, расплавляют, доводят до стабильного расплава и разливают в графитовые изложницы. Для получения гладкой и чистой поверхности слитков применяют графито-шамотовые крышки или крышки из диоксида циркония, предварительно разогретые в селитовой печи, с постоянным покрытием поверхности металла пламенем газовой горелки до окончания процесса кристаллизации. При розливе металла в слитки от каждой плавки (садки) отбирают одну огненно-жидкую пробу. Пробу отбирают между первым и вторым розливом, отливая часть расплавленного металла в изложницу специальной формы.

Сплавленные слитки зачищают и производят набивку серии и номера слитка, года выпуска, товарного знака предприятия. После получения анализа на слитки готовой продукции набивают марку, проверяют внешний вид и передают на взвешивание и упаковку.

Плавка гранул аффинированного золота. При розливе гранул аффинированного золота часть расплавленного металла, поступившего на плавку готовой продукции, разливают в специальную емкость, заполненную проточной водой, направляя струю расплавленного металла на специальный пруток (деревянный, винипластовый, полиэтиленовый). При этом отбирают отдельную огненно-жидкую пробу на гранулы, если это была отдельная плавка, либо одну огненно-жидкую пробу, взятую между розливом стандартных слитков и розливом в гранулы.

По окончании плавки гранулы затаривают в противни и сушат в сушильном шкафу. После получения результатов анализа гранулы, соответствующие требованиям, просеивают, взвешивают, затаривают и передают на взвешивание и упаковку либо на плавку мерных слитков.

Плавка мерных слитков. Исходным сырьем для отливки мерных слитков служат гранулы аффинированного золота. Для плавки мерных слитков набирают навески нужного номинала, загружают в огнеупорные тигли и устанавливают в селитовые или индукционные печи. Розлив металла ведут в предварительно обработанные и подогретые изложницы. Для получения гладкой и чистой поверхности слитков применяют пламя газовой горелки (пропан-воздух), обеспечивающее медленную и равномерную кристаллизацию.

Для выполнения анализа отбирают среднюю пробу от всех навесок, набранных в день плавки. Пробу плавят в режиме плавки слитков. Полученные слитки нумеруют и зачищают. После получения результатов анализа проверяют внешний вид мерных слитков и передают на взвешивание и упаковку.

Получение штампованных мерных слитков. Пластины, предназначенные для изготовления штампованных мерных слитков, плавят в режиме плавки мерных слитков номиналом 1000 или 500 г. Для выполнения анализа отбирают среднюю пробу от всех навесок, набранных в день плавки. Пробу плавят в режиме плавки мерных слитков, расплавленный металл выливают в специальную пробницу, зачищают, маркируют и передают для отбора лабораторной и контрольной пробы.

Полученные пластины зачищают от шлака и прокатывают на прокатном стане до толщины, соответствующей необходимому номиналу. После проката из пластин вырубают заготовки на вырубном прессе. Осматривают внешний вид каждой заготовки, зачищают, взвешивают.

Остатки вырубки, опиловку после завершения работы передают на хранение. Штамповку проводят на гидравлическом прессе, используя штамп на соответствующий номинал. Перед каждым шагом штамповки поверхность пуансона и выталкивателя обезжиривают этиловым спиртом. На каждый изготовленный слиток набивают шифр и номер слитка, используя пневмогидравлический штамповочный пресс. После нумерации слитка проводят контрольное взвешивание и, при необходимости, доводят вес слитка до требуемых номиналов согласно рабочей инструкции по производству мерных слитков.

Слитки, прошедшие проверку внешнего вида, передают на взвешивание и упаковку.

Технологии производства серебра

В Российской Федерации запасы серебра в основном связаны с месторождениями комплексных полиметаллических руд, поэтому серебро добывается попутно, а получение металлического серебра связано с переработкой различных видов техногенного сырья.

Поскольку серебро по своим химическим свойствам близко золоту, для него применимы приемы избирательного выщелачивания цианидными растворами с последующим осаждением на цинковой пыли (процесс Меррил — Кроу). Образующийся цинковый цементат подвергается аффинажу.

При переработке свинцово-цинковых руд на стадии рафинирования свинца серебро накапливается в так называемой «цинковой пене». Ее перерабатывают электротермическим способом: цинк отгоняют при температуре 1250° С, а полученный серебросодержащий свинец плавят в купеляционных печах на сплав Доре.

Следует подчеркнуть, что в технологии производства серебра, когда исходное сырье содержит примеси меди, селена, теллура, нередко проводят плавки с добавлением флюсов — соды, буры, которые вводят в количестве 1,5–3% от массы загружаемого металла.

Плавка является основным источником потерь драгоценных металлов, именно поэтому так велик интерес к гидрометаллургическим технологиям.

Итак, при переработке медеэлектролитных шламов и «цинковой пены» конечной стадией является получение серебряно-золотого сплава.

Таким образом, на аффинажные заводы поступают преимущественно:

– сплав Доре;

– цинковые цементаты;

– хлоридные шлаки или иные продукты, в которых серебро присутствует в виде хлорида.

Кроме того, нельзя не указать на такие виды вторичного сырья, как электронный лом, лом серебряных изделий и т. п.

В процессах переработки серебряно-золотого сплава возможны различные варианты разделения серебра и золота: в результате растворения в азотной кислоте в раствор переходит серебро, а золото остается в твердом остатке; при растворении сплава в царской водке образуется труднорастворимый хлорид серебра, а золото растворяется. Для достижения максимальной степени разделения драгоценных металлов при выщелачивании азотной кислотой рекомендуется, чтобы содержание серебра в сплаве превышало концентрацию золота в 2–3 раза. Как правило, после растворения в азотной кислоте полученный раствор нитрата серебра после соответствующей очистки от примесей направляется на электролиз с получением катодного серебра.

Если сплав содержит около 95% серебра, 3% золота, примеси с разным количеством меди, свинца, железа, никеля, селена, он непосредственно подвергается электролитическому рафинированию. Его переплавляют в аноды, а электролитом служит водный раствор нитрата серебра с добавкой свободной азотной кислоты. Содержание примесей, особенно золота и меди, в анодах строго регламентируется.

Целесообразно рассмотреть вариант электроэкстракционной технологии аффинажа серебряно-золотого сплава. Он предусматривает получение катодного серебра, золотого шлама и концентрата платиновых металлов. Согласно этой технологии, сплав Доре растворяют в азотной кислоте в присутствии ионов аммония под давлением выделяющейся газовой фазы. При взаимодействии оксидов азота и ионов аммония происходит выделение азота и регенерация связанной кислоты. Золото, платина и частично палладий переходят в нерастворимый осадок — золотой шлам. Полученный азотнокислый раствор подвергают сорбционной очистке от платиновых металлов, а также гидролитической очистке от меди, теллура и других примесей. Очищенный раствор подвергают электроэкстракции с получением катодного серебра.

Предложено множество вариантов технологии переработки цинковых цементатов с содержанием серебра не ниже 75–80%. Известные в литературе схемы отличаются выщелачивающим агентом на первой стадии, количеством стадий выщелачивания, условиями этой операции, однако они обеспечивают получение богатых серебросодержащих концентратов, пригодных для аффинажа. Так, например, по технологии осадки выщелачивают азотной кислотой в целях перевода в раствор серебра, цинка и прочих кислоторастворимых примесей и разделения серебра и золота, которое остается в осадке. Далее полученную пульпу обрабатывают раствором каустической соды до концентрации NaOH в растворе 100–120 г/дм^3, при этом в осадок выпадает серебро в виде оксида, а примеси, в частности меди, — в виде гидроксидов. Селен остается в растворе, вероятнее всего, в виде селенита натрия; цинк также переходит в раствор. Таким образом, твердой основой пульпы является преимущественно оксид серебра и золото. Ее отделяют, сушат и плавят на серебряный золотосодержащий сплав с добавками негашеной извести и силикатного стекла. Из сплава отливают аноды (98,8% серебра, 0,31% золота) для электролитического рафинирования.

Отдельно необходимо рассмотреть переработку концентрата серебра, образующегося при выделении его в виде хлорида из сульфатных растворов выщелачивания медно-нике-

левых шламов. Поскольку он содержит сумму хлоридов серебра и цветных металлов, его обрабатывают горячей водой в целях предварительного обогащения, чтобы удалить хлориды свинца, меди, избыток хлорида натрия; нерастворимый остаток промывают, сушат и плавят с содой, получая серебросодержащий сплав, который поступает на электрохимическое рафинирование для получения кондиционного металла.

Электролитическое рафинирование — наиболее распространенный способ получения аффинированного серебра чистотой свыше 99,97% в промышленном масштабе, несмотря на высокую энергозатратность и жесткий контроль состава электролита.

Основные этапы

Технологический процесс аффинажа серебра выполняют путем электролитического рафинирования с последующей плавкой для получения готовой продукции.

При электролитическом рафинировании серебра в качестве растворимого анода используют рафинируемый серебряный сплав. Электролитом служит водный раствор нитрата серебра в азотной кислоте. Технологический процесс электролитического рафинирования серебра включает несколько стадий:

– получение анодов;
– приготовление электролита;
– электролиз;
– цементация;
– плавка для получения анодов, слитков, гранул, пластин;
– доработка растворов электролиза.

Лигатурная плавка. Лигатурную плавку проводят для получения сплава таких состава и формы, которые пригодны для выполнения процесса аффинажа серебра. Сырьем для лигатурной плавки служит приемное сырье, а также оборотные серебросодержащие материалы.

Плавка лигатурного металла. Плавке подвергают лигатурный металл с различной массовой долей серебра и примесей: слитки приемного и оборотного серебра, промпродукты производств золота и серебра, отливки, полученные в результате плавки отходов производства. В процессе плавки промпродукты легируют на заданный состав по расчету в целях получения анодов, соответствующих по составу требованиям, предъявляемым к сплавам для основного или предварительного электролиза и доработки.

Плавку проводят в индукционных печах без добавления флюсов до состояния стабильного расплава, снимают шлак и производят розлив металла в чугунные изложницы. Анодные изложницы, а также пробную изложницу, перед розливом расплава металла и отбором огненно-жидкой пробы предварительно смазывают антипригарной смазкой.

Анод представляет собой отливку в виде пластины со специальными приливами — ушками. Размеры анодов должны соответствовать форме и размеру электролизной ванны. Розлив расплава металла выполняют в анодные изложницы с помощью разливочного графитового тигля. Полученные аноды выбивают из изложниц, зачищают от шлака, заусениц, а затем клеймят, набивая номер и серию слитка, взвешивают и направляют на электролиз.

Плавка восстановленного серебра. Восстановленное серебро, полученное в процессе аффинажа золота, плавят под слоем флюсов (кальцинированной соды с небольшим добавлением буры) и разливают в анодные или слитковые изложницы. В дальнейшем полученные слитки используют для легирования анодов.

Электролитическое рафинирование. В качестве электролита при электролизе серебра применяют водный раствор нитрата серебра, содержащий свободную азотную

кислоту. Электролит готовят путем растворения высокопробного серебра в растворе азотной кислоты. Полученный раствор нитрата серебра фильтруют, при необходимости разбавляют водой и используют в качестве рабочего электролита электролиза серебра.

В процессе растворения лигатурного серебра при приготовлении электролита получают:

– электролит;
– шлам золотой;
– газовую фазу и пары, содержащие драгоценные металлы;
– остатки анодов.

Основной электролиз. В ваннах основного электролиза проводят электролитическое рафинирование серебра в целях получения готовой продукции, соответствующей требованиям государственных стандартов.

В ванны завешивают аноды, электролитом служит раствор азотнокислого серебра. Перемешивают электролит в ванне сжатым воздухом. В процессе электролиза контролируют плотность тока, напряжение на ванне, температуру электролита, выход по току (катодный). В процессе электролиза электролит обедняется серебром и обогащается примесями, поэтому его постоянно заменяют.

В результате процесса основного электролиза получают:

– кристаллическое серебро, которое отправляют на плавку в готовую продукцию;
– остатки анодов, которые переплавляют в аноды основного электролиза;
– отработанный электролит, направляемый на ванны цементации;
– шлам золотой;
– отработанные диафрагмы;
– газовую фазу.

Полученное кристаллическое серебро счищают с катода и по мере необходимости утрамбовывают на дне электролизной ванны. Выгрузку кристаллического серебра из электролизных ванн основного электролиза производят периодически, по мере накопления кристалла в ванне (кристалл не должен соприкасаться с диафрагмами и катодами).

Предварительный электролиз. Аноды, из которых нельзя получить готовую продукцию серебра, отвечающего всем необходимым требованиям, направляют на стадию предварительного электролиза.

В процессе предварительного электролиза получают:

– кристаллическое серебро, которое направляют на плавку в аноды основного электролиза;
– остатки анодов, которые плавят в аноды предварительного электролиза;
– золотой шлам;
– отработанные диафрагмы;
– отработанный электролит, который направляют на переработку на ваннах доработки;
– газовую фазу.

Выгрузку кристаллического серебра из ванн предварительного электролиза также производят периодически.

Кристаллическое серебро промывают, сушат и направляют на легирование и плавку в аноды на соответствующую стадию электролиза или в готовую продукцию.

Остатки анодов зачищают щетками от шлама, промывают водой от электролита и шлама, легируют кристаллами, полученными в результате предыдущей стадии электролиза, и плавят в аноды для стадии, в процессе которой остатки были получены.

Анодный шлам, полученный в процессе электролиза от зачистки и замывки водой остатков анодов и диафрагм, по мере накопления направляют на переработку. Переработку

анодного шлама производят в целях удаления из шлама серебра и примесей, а также обогащения шлама по золоту.

Отработанные растворы, полученные в процессе переработки шламов, направляют на доработку в целях перевода примесей, находящихся в растворах, в нерастворимые соединения и последующего отделения нитрата серебра. Полученный при этом осадок, содержащий оксиды и основные соли МПГ, меди, висмута, свинца, теллуриды и селениды серебра, в виде пульпы помещают в реактор и обезмеживают концентрированной азотной кислотой. Обезмеженный осадок фильтруют, промывают, сушат и направляют на получение концентрата МПГ.

Изготовление готовой продукции. Кристаллическое и прочее аффинированное серебро (возврат слитков с дефектами внешнего вида, приемный металл, прокат и др.) плавят и разливают в слитки или в гранулы. Гранулы используют для изготовления мерных слитков или отгрузки потребителю.

Плавка в стандартные слитки. После установления марки металл загружают в тигель, расплавляют и разливают в изложницы. При розливе металла в слитки от каждой плавки (садки) отбирают одну огненно-жидкую пробу. Пробу отбирают, отливая часть расплавленного металла в изложницу специальной формы. Сплавленные слитки зачищают и производят набивку серии и номера слитка, года выпуска, товарного знака. После получения анализа на слитки готовой продукции набивают марку, проверяют внешний вид и передают на взвешивание и упаковку.

Плавка гранул аффинированного серебра. Для получения аффинированного серебра в виде гранул расплавленный металл разливают тонкой струей в специальную емкость (гранулятор), заполненную проточной водой, направляя струю расплавленного металла на специальный пруток (деревянный, винипластовый, полиэтиленовый). Полученные гранулы сушат при периодическом перемешивании. После получения результатов анализа гранулы просеивают через сито с размером ячеек 10 мм, взвешивают, затаривают и передают на упаковку либо на плавку мерных слитков. Для изготовления серебряного проката отливку металла производят в специальные вертикальные изложницы.

Изготовление мерных слитков. Металлом для отливки мерных слитков служат гранулы аффинированного серебра (см. предыдущий раздел). Для плавки мерных слитков набирают навески нужного номинала, загружают в огнеупорные тигли и устанавливают в селитовые или индукционные печи. Розлив металла ведут в предварительно обработанные и подогретые изложницы. Получение гладкой и чистой поверхности слитков обеспечивается за счет пламени газовой горелки (пропан-воздух), обеспечивающей газовке медленную и равномерную кристаллизацию.

Для выполнения анализа отбирают среднюю пробу от всех навесок, набранных в день плавки. Пробу плавят в режиме плавки слитков. Полученные слитки нумеруют и зачищают. После получения результатов анализа проверяют внешний вид мерных слитков и передают на взвешивание и упаковку.

Изготовление серебряных анодов и пластин. Изготовление серебряных анодов и другого проката аффинированного серебра осуществляется из специально отлитых серебряных пластин. Химический состав, геометрическая форма, толщина, маркировка и внешний вид серебряных анодов должен соответствовать заданным требованиям.

Серебряный прокат получают путем проката литых серебряных пластин на прокатном стане до необходимой толщины, разметки пластины и вырубки на гильотине (или на вырубном штампе) необходимой геометрической формы.

Технологии производства металлов платиновой группы

Технология аффинажа металлов платиновой группы относится к наиболее сложным и многооперационным, поскольку эти элементы обладают общностью химических свойств. Попутно с МПГ при переработке платиновых концентратов, получаемых из шламов медно-никелевого производства, товарными продуктами являются золото, серебро, селен, теллур, кобальт, сера).

Помимо платиновых концентратов (ПК), для получения платины используется природный концентрат, так называемая «шлиховая» платина, сырье с содержанием ~ 75% платины в виде природного сплава платины и железа (минерал ферроплатина).

К другим видам сырья для получения платины стоит отнести:

– отработанные автомобильные катализаторы;
– электронный лом, содержащий платину и другие платиновые металлы;
– катализаторные сетки, выработавшие срок службы;
– отходы стекольной промышленности, изделия электротехнической промышленности, отходы химической промышленности.

В случае палладия в качестве богатого вторичного сырья можно рассматривать технологический лом — стоматологические сплавы.

Сложность аффинажа МПГ обусловлена тем, что ПК, являющиеся основным исходным сырьем, характеризуются высоким содержанием примесей. Это обусловливает высокие затраты на аффинаж и большие объемы отходов аффинажной переработки.

Существующая технология переработки шламов направлена на извлечение платины, палладия и золота. Общее извлечение драгоценных металлов и извлечение РПМ в селективные концентраты остается низким: так, степень извлечения иридия является в настоящее время самой низкой и в случае концентрата КП1 составляет 40%.

Важно подчеркнуть, что технология получения МПГ, в первую очередь платины и палладия, чрезвычайно консервативна, в ее основе лежит идея переработки платиновой руды, сформулированная еще в XVIII в. и заключающаяся в растворении концентрата в царской водке, последующем осаждении из раствора платинохлористоводородной кислоты гексахлороплатината (IV) аммония и его прокаливании при температуре 1000°С с получением металлической платины. Из раствора после отделения платины выделяют палладий, осаждая его в виде труднорастворимой соли *транс*-дихлородиамминопалладия (II), которую также прокаливают в целях получения металлического палладия. Это только ключевые моменты технологии. Им сопутствует множество переделов, обеспечивающих селективность осаждения труднорастворимых солей платины и палладия. Сюда относится и стадия удаления избытка азотной кислоты (при растворении концентрата в царской водке), и операция «доводки» растворов перед осаждением гексахлороплатината (IV) аммония, чтобы обеспечить присутствующие в нем сопутствующие платиновые металлы в определенных степенях окисления (иридия в степени окисления (+3)), палладия в степени окисления (+2)). Необходимость последней операции вызвана тем, что разделение близких по свойствам МПГ обеспечивается тонкими различиями в термодинамических и кинетических свойствах их хлоридных комплексов.

Растворение в царской водке обеспечивает отделение платины и палладия от суммы редких платиновых металлов (РПМ) (рутений, родий, иридий), которые концентрируются в нерастворимом остатке.

Исключением является осмий, который ввиду летучести его тетраоксида отделяют отгонкой в газовую фазу на головной стадии аффинажа любого сырья, содержащего осмий. Обогащенный по осмию ПК в настоящее время пока не производится ввиду незначительной потребности в нем. В процессе обогащения шламов осмий вместе с селеном концентрируется в кеках газоочистки и в таком виде складируется.

Способ растворения исходного сырья в царской водке отличается высокой степенью извлечения платины и палладия в раствор, но имеет ряд существенных недостатков:

– высокий расход реагентов (300–400% от стехиометрии);
– бурное выделение токсичных оксидов азота;
– наличие в образующихся растворах значительного количества нитрат-ионов, что делает невозможным их дальнейшую переработку без дополнительных операций.

В настоящее время на большинстве предприятий используют вскрытие ПК в растворе соляной кислоты с использованием в качестве окислителя пропускаемого через пульпу газообразного хлора в титановых реакторах при механическом перемешивании и температуре 70–90° С. При проведении этой операции выделяющиеся при выщелачивании газы используются для регенерации растворителей, а также как самостоятельные вскрывающие реагенты. Высокие концентрации газообразного хлора способствуют переходу МПГ в составе комплексных соединений в высшие степени окисления, и они начинают «работать» как сильные окислители, ускоряя процесс растворения.

Однако способ гидрохлорирования характеризуется довольно медленной кинетикой. Так, для растворения 100 кг «сырой» платины в растворе соляной кислоты с концентрацией 300 ÷ 350 г/дм^3 при соотношении т:ж = 1:3 необходимо проводить процесс в течение 12 ÷ 16 ч. По сравнению с растворением в смеси соляной и азотной кислот гидрохлорирование обладает меньшим расходом реагентов (100–200% от стехиометрии). Отделение платины и палладия от РПМ достигается за счет подбора оптимальной концентрации кислоты, температуры и окислительно-восстановительного потенциала реакционной среды.

Как отмечалось выше, выделение платины из растворов основано на способности платины (IV) образовывать малорастворимое соединение гексахлороплатинат (IV) аммония — $(NH_4)_2[PtCl_6]$. В растворе большая часть платины должна находиться в степени окисления (+4), чтобы обеспечить высокий выход гексахлороплатината(IV) аммония (комплексная соль $(NH_4)_2[PtCl_4]$, подобно $(NH_4)_2[PdCl_4]$, хорошо растворима). При этом палладий и иридий в степени окисления +4 также образуют нерастворимые гексахлорометаллаты, изоструктурные с гексахлороплатинатом (IV) аммония. В процессе осаждения гексахлороплатината (IV) аммония хлорид аммония необходимо вводить с избытком для снижения растворимости осаждаемой соли.

Выделение палладия возможно в форме *транс*-дихлородиамминопалладия (II) $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$. Для его осаждения в солянокислый раствор постепенно вводят гидрат аммиака. Так как его приливают постепенно, то первоначально часть палладия переходит в катионную форму тетраамминпалладий (II), а другая часть остается в виде тетрахлоропалладат (II) — иона. Выпадает соль Вокелена, которая при дальнейшем добавлении аммиака растворяется с образованием тетраамминпалладий (II) дихлорида. К полученному раствору постепенно прибавляется соляная кислота: при этом выпадает светло-желтый кристаллический осадок *транс*-дихлородиамминопалладия (II).

Восстановление выше указанных солей до металлического состояния возможно несколькими методами. Наиболее распространен способ прокаливания при температуре 800–1200° С.

Рассмотренный метод аффинажа МПГ является осадительным, а осадительные методы наиболее просты для реализации в технологической практике. Методы осаждения наиболее просты и в аппаратурном оформлении.

Таким образом, в течение многих десятилетий в практике аффинажа на отечественных и зарубежных предприятиях использовались и используются до сих пор схемы, которые насчитывают десятки взаимосвязанных операций с многочисленными оборотами растворов и полупродуктов, приводящие к потерям драгоценных металлов. Чрезвычайно трудоемки операции перевода МПГ в раствор с применением царской водки, спекание с пероксидом бария нерастворимых остатков, концентрирующих сумму РПМ, сплавлением со свинцом и цинком и др.

Гораздо более высокой производительностью характеризуется экстракционная технология аффинажа МПГ.

Она предусматривает выделение золота из растворов после гидрохлорирования, экстракционную очистку от примесей неблагородных металлов (олова, сурьмы, железа), экстракцию палладия и экстракцию платины (параллельно, но по отдельности). Экстракционное извлечение иона $[PtCl_6]^{2-}$ из солянокислых растворов также, как и примесей цветных металлов, осуществляется экстрагентом ТБФ[3]. Экстракцию иона $[PdCl_4]^{2-}$ из солянокислых растворов проводят органическими сульфидами или нефтяными сульфоксидами. Применение метода жидкостной экстракции в сочетании с электрохимическими процессами позволяет извлекать в готовую продукцию не менее 90% платины и 80% палладия от их содержания в исходном сырье. Далее проводят промывку органической фазы и реэкстракцию. На заключительной стадии идет осаждение платины в виде гексахлороплатината (IV) аммония (см. выше) и палладия в виде *транс*-дихлородиамминопалладия (II) (см. выше).

Рафинаты, образующиеся при экстракции платины и/или палладия, объединяют и из них электрохимически осаждают на катоде концентрат МПГ.

Чистые порошки родия и иридия получают, проводя последовательно операции электрохимического выделения металлов на катоде, растворения катодного осадка, экстракционной очистки и электрохимического выделения родия, электрохимической очистки иридийсодержащего раствора от примесей других МПГ с последующим осаждением иридия в виде гексахлороиридата (IV) аммония. Экстракционная технология переработки ПК предусматривает разделение родия и иридия также экстракцией три-н-бутилфосфатом. При этом иридий в степени окисления (+4) переходит в экстракт, а родий в степени окисления (+3) остается в рафинате. Восстановление труднорастворимых солей РПМ в токе водорода приводит к образованию металлических порошков.

Использование экстракционных технологий аффинажа позволяет в 2–3 раза сократить объемы маточных растворов, сократить число технологических операций и примерно в 5 раз уменьшить время переработки исходного сырья.

Конечными продуктами аффинажа МПГ, независимо от выбранной технологии, являются мерные слитки (для платины и палладия) и порошки.

СРАВНЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ

Современное аффинажное производство драгоценных металлов из первичного сырья характеризуется высоким уровнем применения электролиза (88% заводов) и внедрением жидкостной экстракции (12%).

Аффинаж хлорированием проще и дешевле электролитического процесса и пригоден для рафинирования золота любой чистоты, но дает недостаточно чистое золото (обычно 995–996-й пробы). Такой металл годится для использования в монетарных целях, но не удовлетворяет требованиям современной техники. К недостаткам хлорного метода аффинажа следует также отнести существенные потери серебра и платиновых металлов (если они присутствуют в исходном металле), которые остаются в очищенном золоте.

Кислотные методы аффинажа громоздки, дороги и не позволяют получать благородные металлы той степени чистоты, которая необходима для современной промышленности. Из-за этих недостатков кислотные методы в настоящее время применяются ограниченно. Иногда их используют для предварительного разделения благородных металлов перед окончательным аффинажем их электролитическим методом.

Электролитические методы аффинажа наиболее совершенны и позволяют получать металлы высокой чистоты при комплексном использовании всех ценных компонентов,

[3] Принципиально возможны и другие экстрагенты.

входящих в состав рафинируемого металла. Этот метод является одним из самых выгодных, так как, совместно с низкой стоимостью процедуры, он добивается высоких результатов при соблюдении приемлемых, а в некоторых случаях благоприятных условий работы.

Если подробно рассмотреть недостатки аффинажного производства, то основными из них будут следующие: многостадийное растворение концентратов металлов, осуществляемое к тому же в периодическом режиме, в дорогостоящем оборудовании и с использованием дорогих реагентов; многократные операции осаждения чистых солей, прокаливания их и повторное растворение металлов, не удовлетворяющих потребителя по чистоте; периодичность, длительность и трудоемкость аффинажных операций; циркуляция значительных объемов оборотных растворов, что приводит к дополнительным расходам реагентов и большому объему незавершенного производства; значительная потребность в рабочей силе, так как периодические процессы используют ручной труд, а возможности автоматизации и механизации при этом незначительны; использование фарфоровых, стеклянных, кварцевых реакторов, что резко увеличивает стоимость оборудования.

Наряду с первичным сырьем, перерабатываются также различные виды вторичного сырья: отработанные катализаторы, электронный лом, отходы фото- и кинопромышленности, бракованные изделия и т. п., а также техногенное сырье: шлаки, кеки, пыли. Например, процесс получения драгоценных металлов из медеэлектролитных шламов является более энергозатратным, чем из первичного сырья.

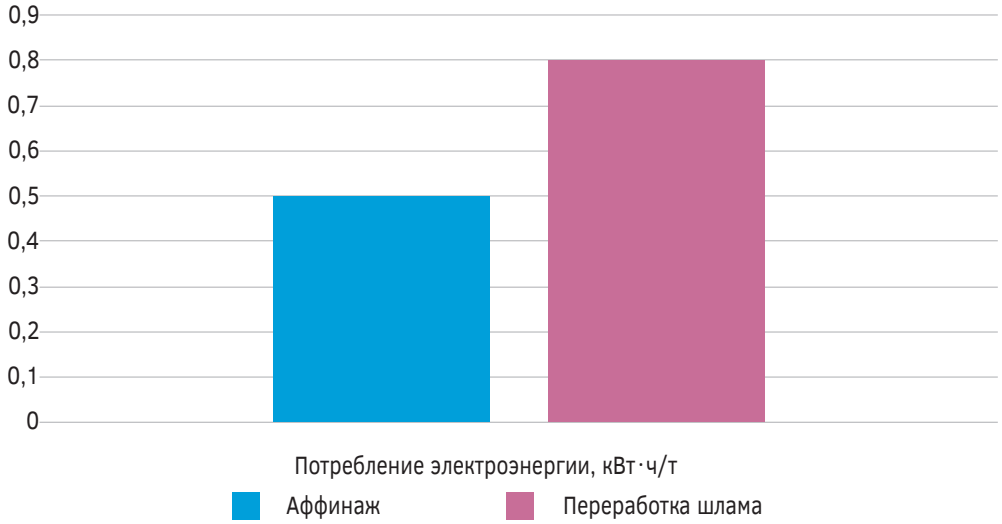


Рис. 8.4. Сравнение технологий

Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу

Пыль может возникнуть в результате проведения таких операций, как:
- смешение материала перед плавкой (расплавленного и флюсов и т. д.) в смесителе для сыпучих материалов до начала плавки;
- очистка драгоценных металлов и других металлосодержащих отливок от следов шлака до начала отбора проб или плавки;
- дробление шлака, отработанных тиглей и огнеупорных материалов в дробилке;
- смешение, дробление, просеивание сырья, содержащего драгоценные металлы, в виде порошков;
- измельчение (дробление) и хранение промежуточных продуктов, полученных при сушке и прокаливании.

Пыль и металлы принципиально могут выделяться в любых пирометаллургических процессах, таких как сжигание, обжиг, плавка и купелирование, присутствовать в неорганизованных выбросах.

Выбросы диоксида серы для собственно аффинажного производства мало характерны. Они образуются при сгорании топлива и в случае, если электролитическое рафинирование серебра осуществляется в сернокислых электролитах. В то же время они типичны при переработке шламов в процессах обжига (особенно) и выщелачивания и могут достигать около 900 мг/м^3 при ПДК рабочей зоны 10 мг/м^3.

Указанные выбросы губительно влияют на здоровье человека, растительный и животный мир, разрушающим образом действуют на оборудование, сооружения, постройки. Свести выбросы к минимуму позволяет контроль исходного сырья и применение мокрых скрубберов. Показатели по выбросам пыли с диоксида серы приведены в табл. 8.4, 8.5.

Таблица 8.4. Выбросы пыли в атмосферу при производстве драгоценных металлов

Технологический показатель	Единица измерения	Процесс	Диапазон/ значение
Пыль	мг/нм^3	Переработка шлама	2–120
Пыль	мг/нм^3	Аффинаж	2–10

Таблица 8.5. Выбросы диоксида серы в атмосферу при производстве драгоценных металлов

Технологический показатель	Единица измерения	Процесс	Диапазон/ значение
SO_2	мг/нм^3	Переработка шлама	50–1500
SO_2	мг/нм^3	Аффинаж	50–100

РОЛЬ ПРОИЗВОДСТВА ДРАГОЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ В ГЛОБАЛЬНОЙ ЭКОНОМИКЕ

Мировой рынок драгоценных металлов представляет собой совокупность международных и внутренних рынков, глобальную структуру круглосуточной торговли физическим металлом, практически без участия государственного регулирования. Он охватывает всю систему циркуляции драгоценных металлов в глобальном масштабе: производство, распределение, потребление.

На международном рынке драгоценных металлов обращаются золото, серебро и металлы платиноидной группы.

Рынок золота

Рынок золота имеет свои особенности:

Золото используется фактически всеми государствами в качестве страхового и резервного фонда. Учтенные государственные запасы золота, сосредоточенные в центральных банках и резервах МВФ, составляют сегодня более 31 000 т. Значительная часть этих запасов может быть выставлена на продажу.

Еще большие объемы золота имеются у населения (ювелирные украшения, монеты и др.). Часть этого золота также поступает на рынок в виде лома.

Основные страны — потребители золота четко подразделяются на две группы:

– первая группа технически развитых стран (Япония, США и Германия), которые используют золото в различных областях техники и промышленных отраслях. Здесь золото выступает как индикатор развития высоких технологий в электронной и электротехнической, космической, приборостроительной и других отраслях промышленности;
– вторая группа стран, в которых основная доля золота потребляется на нужды только ювелирной промышленности. На долю главного производителя ювелирных изделий

в Европе — Италии — приходится 15,6% золота, использованного в мировой ювелирной промышленности; на долю основного азиатского производителя золотых украшений — Индии — 15,2% золота. В России на технические нужды золота расходуется 15–17 т/год, т. е. 55–60% всего количества металла, потребленного в стране, а на изготовление ювелирных изделий — примерно 12 т/год (40–45%). Доля России среди стран — потребителей золота составляет около 1,0%. По этому показателю Россия находится в одном ряду с такими странами, как Испания, Мексика, Бразилия, Кувейт.

Мировое предложение золота по итогам 2018 г. выросло на 1% — до 4490,2 т. В частности, первичная добыча золота выросла на 1%, до нового максимума в объеме 3346,9 т; вторичная переработка — на 1%, до 1172,6 т. Глобальный портфель хеджевых контрактов сократился второй год подряд на 29,4 т, тогда как в 2017 г. снижение составило 27,9 т.

Мировой спрос на золото по итогам 2018 г. вырос на 4% — до 4345,1 т — по сравнению с 4159,9 т в 2017 г., в основном за счет роста покупок драгметалла центральными банками, достигших самого большого объема за последние 50 лет. Спрос на золото в 2018 г. соответствует пятилетнему среднему значению в 4347,5 т. Многолетний максимум покупок центральных банков составил 651,5 т, что выше показателя 2017 г. на 74%.

С 2000 г. золотой запас России пополнился на 862,2 т. При этом цена на благородный металл выросла более чем на 400%. Объемы производства золота в СССР и России приведены на рис. 8.5.

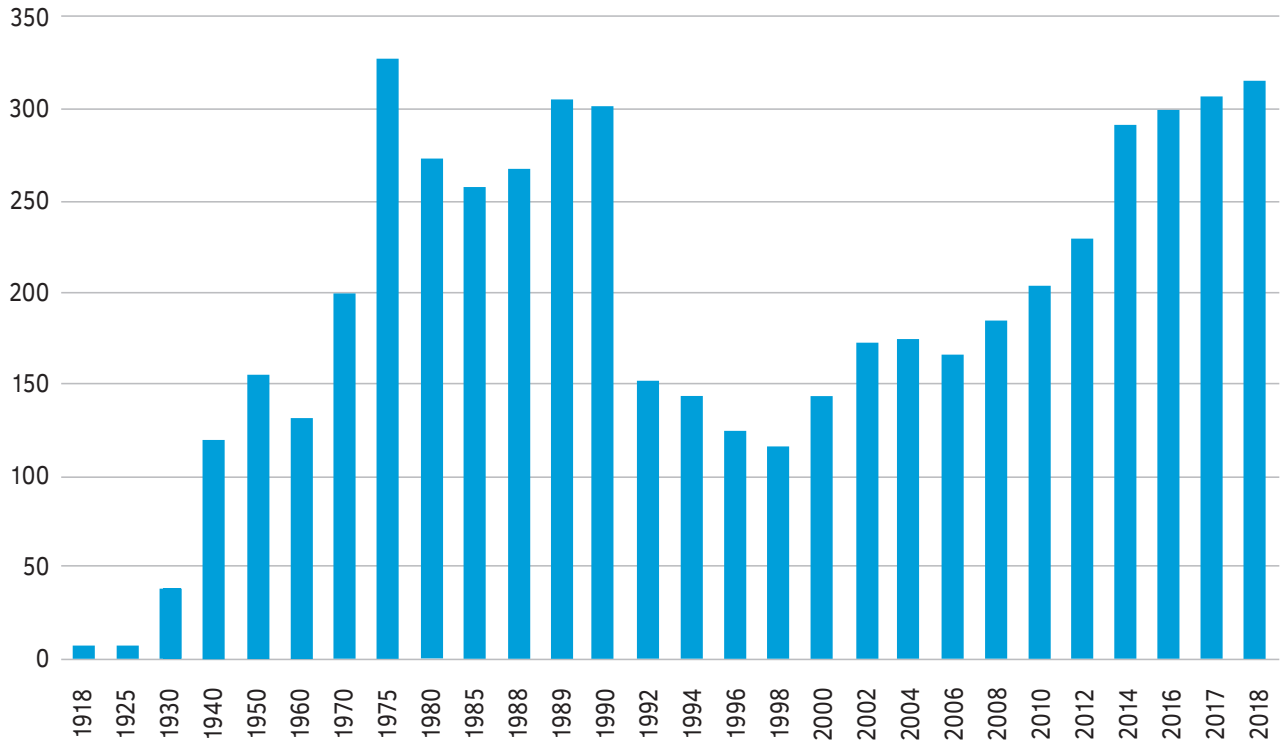


Рис. 8.5. Объемы производства золота в СССР и России, т

По данным Всемирного золотого совета, по состоянию на ноябрь 2018 г. золотой резерв России составляет 20 136,2 т (шестое место в мире) (табл. 8.6).

Эксперты отмечают повышение закупок золота Центральным банком России, считая, что связано это не с инвестиционной привлекательностью металла, а с недоверием к доллару США. Потребление золота для промышленного производства и других целей выросло до 105,94 т — на 17,48%. Австралия по итогам 2018 г. нарастила производство золота на 16 т — до 317 т (10,2 млн унц.), что стало самым высоким показателем в истории страны.

Таблица 8.6. Золотые резервы стран мира и международных организаций (т) и их доля в общем объеме национальных резервов (%)

№	Страна/Организация	1970 г.	1980 г.	1990 г.	2000 г.	2010 г.	2015 г.	2018 г.	Доля
1	США	9839,2	8221,2	8145,2	8136,9	8133,5	8133,5	8133,5	73,4
2	Германия	3536,6	2960,5	2960,5	3468,6	3401,0	3381,0	3369,7	68,8
3	МВФ	3855,9	3217,0	3217,0	3217,3	2814,0	2814,0	2814,0	
4	Италия	2565,3	2073,7	2073,7	2451,8	2451,8	2451,8	2451,8	65,1
5	Франция	3138,6	2545,8	2545,8	3024,6	2435,4	2435,5	2436,0	59,1
6	Россия (до 1991 г. — СССР)	1374,4	581,6	484,6	384,4	788,6	1352,2	2036,2	16,9
7	Китай		398,1	395,0	395,0	1054,1	1708,5	1841,3	2,2
8	Швейцария	2427,0	2590,3	2590,3	2419,4	1040,1	1040,0	1040,0	5,0
9	Япония	473,2	753,6	753,6	763,5	765,2	765,2	765,2	2,3
10	Нидерланды	1588,2	1366,7	1366,7	911,8	612,5	612,5	612,5	65,5
11	Индия	216,3	267,3	332,6	357,8	557,7	557,7	579,9	5,5
12	ЕЦБ				747,4	501,4	504,8	504,8	25,9
13	Тайвань	72,9	97,8	421,0	421,8	423,6	423,6	423,6	3,4
14	Португалия	801,5	689,6	492,4	606,7	382,5	382,5	382,5	63,1
15	Узбекистан							367,0	51

Рынок серебра

Мировые запасы серебра оцениваются в 512 тыс. т, а ежегодная добыча составляет около 25 тыс. т, причем на долю России приходится 6–7% от этого количества (табл. 8.7).

Таблица 8.7. Использование сырьевой базы серебра Российской Федерации, т

	2016 г.	2017 г.
Производство аффинированного серебра из руд и концентратов	886	798
Производство аффинированного серебра из вторичного сырья	203	246,3
Экспорт аффинированного серебра	526,5	852,9
Импорт аффинированного серебра	45,7	63

В последние годы Россия стабильно входит в пятерку ведущих продуцентов серебра, извлекаемого из минерального сырья, а в 2017 г. страна заняла четвертую строчку, уступив только Мексике, Перу и Китаю, несмотря на заметное сокращение производства относительно 2016 г. (табл. 8.8).

Таблица 8.8. Запасы серебра и объемы его производства в ведущих странах

Страна	Запасы, категория	Запасы, т	Производство, т	Доля в мировом производстве, %
Мексика	Proved + Probable Reserves	112,1	6108	23
Перу	Proved + Probable Reserves	123,0	4587	17
Китай	Ensured Reserves	38,5	3502	13
Россия	Запасы категорий A+B+C_1 разрабатываемых и осваиваемых месторождений (без учета Холоднинского)	44,6	1305	5
Чили	Proved + Probable Reserves	38,9	1260	5

Российскую сырьевую базу серебра составляют как собственно серебряные (серебряные и золотосеребряные, удельная стоимость серебра в которых превышает 50%), так и комплексные серебросодержащие месторождения.

Физический спрос на серебро в мире по итогам 2018 г. вырос до 1033,5 млн унций (32,146 тыс. т) против 998,4 млн унций годом ранее на фоне сильного восстановления спроса на монеты и слитки.

Из общего объема ювелирный спрос вырос на 4%, до 212,5 млн унций; промышленный спрос сократился на 1%, до 578,6 млн унций; спрос на монеты и слитки подскочил на 20,5%, до 181,2 млн унций.

В то же время предложение металла на рынке снизилось на 2,7%, до 1004,3 млн унций, из-за снижения объемов первичной добычи. Так, добыча металла сократилась на 2,4% до 855,7 млн унций, вторичное предложение — на 1,6%, до 151,3 млн унций.

Таким образом, баланс физического металла на рынке был на стороне дефицита, который составил 29,2 млн унций против избытка в 3,2 млн унций в 2017 г.

Резервы металла в биржевых продуктах упали до отрицательных 29,2 млн унций в 2018 г. по сравнению с положительными 34,2 млн унций годом ранее, а биржевые запасы выросли до 71,2 млн унций с 51,5 млн унций. Таким образом, чистый баланс металла на рынке также был в дефицитной зоне, при этом значительно нарастив объемы в четыре раза до 80,1 млн унций с 19,7 млн унций в 2017 г.

Средняя цена на металл по итогам 2018 г. сократилась до 15,71 долл./унция против 17,05 долл./унция в 2017 г. (снижение на 7,9%).

Мировой физический спрос на серебро в 2018 г. вырос на 4%. В России от четверти до половины добытого серебра ежегодно экспортируется в виде аффинированного металла и в составе концентратов цветных и благородных металлов. В 2016 г. экспорт серебра сократился на 43% против предыдущего года и составил 526,5 т. Главным покупателем российского серебра является Индия, на долю которой приходится более 60% закупок; сокращение их было главной причиной сокращения зарубежных поставок. Частично оно скомпенсировано ростом продаж в Великобританию и Швейцарию.

В 2017 г. экспорт серебра из России вырос до 852,9 т, в основном благодаря восстановлению спроса со стороны индийских покупателей.

Импорт серебра в сырьевых товарных продуктах и аффинированном виде невелик, в 2016 г. он составлял 45,7 т, в 2017 г. увеличился до 63 т.

Рынок металлов платиновой группы

Что касается запасов металлов платиновой группы (МПГ), то они преимущественно сосредоточены на территории Южно-Африканской Республики (порядка 90% всех мировых запасов), на втором месте — Россия (табл. 8.9).

Данные по предложению платиновых металлов в мире включают оценочный объем продаж первичных МПГ добывающими компаниями по странам добычи (табл. 8.10). Показатели брутто-спроса для каждой области применения — это сумма производственных потребностей в металле и любых изменений объемов непереработанного металла в данном секторе. Увеличение запасов непереработанного металла приводит к созданию дополнительного спроса, а сокращение запасов снижает уровень спроса. Показатели нетто-спроса равны брутто-спросу в каждой области применения за вычетом объемов утилизированного металла в этой отрасли, независимо от того, использовали повторно этот металл или он был продан для других целей.

Для редких платиновых металлов — иридия, рутения — предложение существенно превышает спрос. Суммарный спрос на осмий, который является самым редким и наименее изученным элементом из группы платиновых металлов, оценивается в первые десятки килограммов.

Таблица 8.9. Использование сырьевой базы металлов платиновой группы Российской Федерации, т

	2016 г.	2017 г.
Производство рафинированных МПГ, в том числе	99,5	106
– платина	20,5	22
– палладий	78,3	85,2
Экспорт рафинированных МПГ, в том числе	111,2	103,4
– платина	17,3	20,7
– палладий	90,2	79,3
Импорт рафинированных МПГ, в том числе	0,2	0,1
– платина	0,05	0,05
– палладий	0,1	0,02

Таблица 8.10. Предложение и спрос на платину, т

	2013 г.	2014 г.	2015 г.
Предложение			
Южная Африка	130,9	110,0	142,1
Россия[1]	22,9	21,8	20,8
Северная Америка	9,9	10,5	9,9
Зимбабве[2]	12,8	12,5	12,5
Прочие[3]	4,4	4,1	3,6
Итого предложение	180,9	158,9	188,9
Спрос			
Автокатализаторы	96,4	100,8	106,7
Химическая промышленность	16,4	16,2	16,5
Электротехника	6,8	7,1	7,2

[1] Общий объем МПГ, поставляемый во все регионы, включая Россию и страны бывшего СССР. Данные по предложению из России разделены на продажи первичного металла и реализации государственных запасов.

[2] МПГ, добываемые в Зимбабве, перерабатываются в настоящее время в Южной Африке.

[3] Поставки из Зимбабве выделены из предложения прочих производителей.

Мировая торговля МПГ на 2017 г. составляет 23–29 млрд долл. США. Основными потребителями МПГ являются в основном промышленно развитые страны. Крупнейший потребитель платины — Германия, лидер в производстве дизельных автомобилей. США — лидер по потреблению палладия, так как является одним из крупнейших рынков бензиновых автомобилей.

Объем мирового экспорта МПГ (рис. 8.6) в натуральном выражении несколько превышает производство в 2009–2017 гг. Это свидетельствует о присутствии в торговле полуфабриката (концентрата), который продается для аффинажа в других странах, и отчасти о перепродаже металла, произведенного ранее и находящегося в запасах. Динамика торговли отражает тенденции производства металлов. Снижение объемов торговли в денежном выражении происходит не только из-за снижения цены, но и из-за замедления предложения в натуральном объеме.

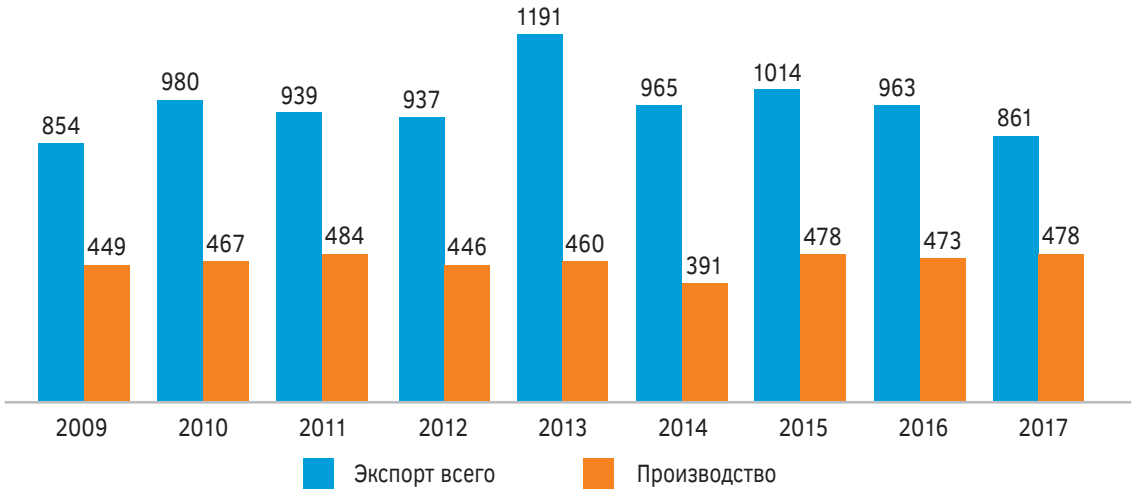


Рис. 8.6. Производство и экспорт МПГ в мире, т

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ДРАГОЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ

В современной экономике роль драгоценных металлов существенно изменилась: золото больше не является «мировыми деньгами», но благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам драгоценные металлы все шире входят в сферу промышленного производства, особенно в отраслях, использующих новейшие технологии. Высокая удельная ценность (редкость, компактность, возможность неоднократного потребления и длительного использования), ликвидность (развитая сеть сбыта и постоянный спрос) определяют использование драгоценных металлов и камней в качестве финансовых активов (рис. 8.7).

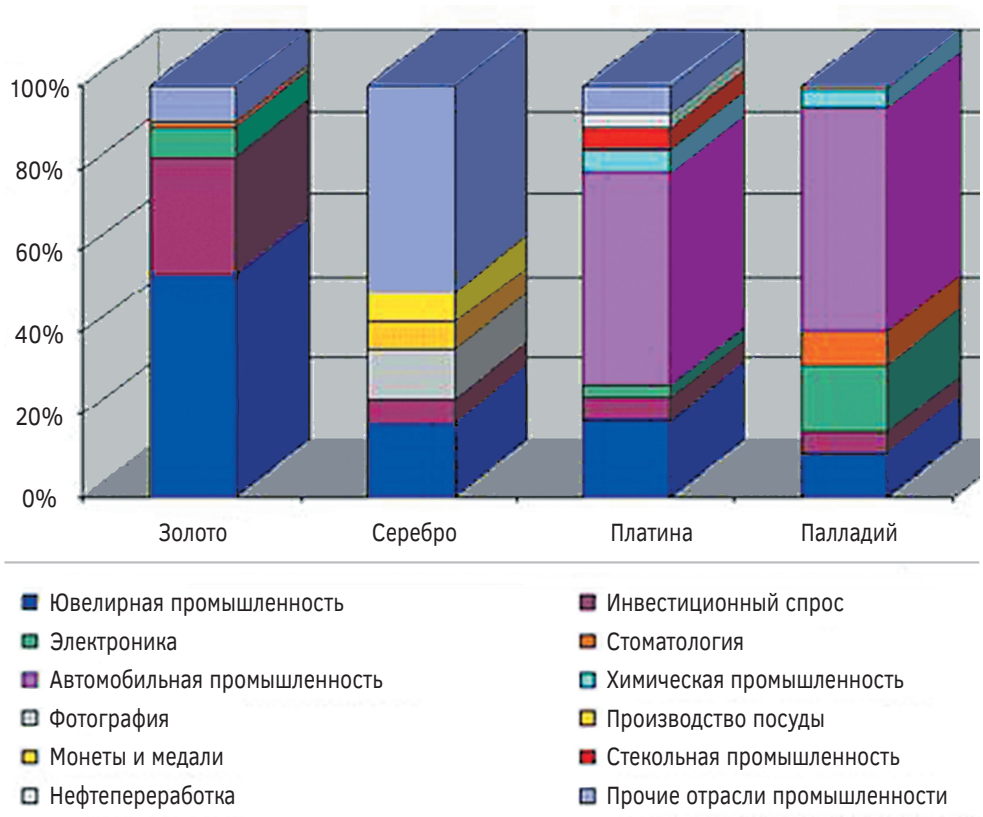


Рис. 8.7. Структура спроса на драгоценный металл

Золото

Золото, сохраняя с давних времен роль денежного эквивалента, в чистом виде применяется в относительно небольших количествах в медицине, для золочения и изготовления разрывных контактов. Основную часть золота используют в виде сплавов. Наиболее широкое распространение имеют золотые сплавы в ювелирной технике. К ювелирным сплавам золота относятся его сплавы с медью и серебром, а также с добавками платины, палладия, цинка, олова и других металлов. В зубопротезной практике применяют сплавы золота с медью, серебром, платиной, кадмием и цинком.

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

Спрос на золото для промышленности составляет несколько сотен тонн в год. Большее количество материала используется в электронной отрасли, где из него изготавливают детали для сотовых телефонов, компьютерной и бытовой техники.

Способность материала отражать излучение (ультрафиолетовое, инфракрасное) позволяет использовать его в качестве покрытия для космических кораблей и спутников.

Как добавка, улучшающая физико-химические параметры изделия, золото применяется при изготовлении специальных видов стекла для иллюминаторов. В химической промышленности его используют в качестве катализатора и для изготовления деталей, которым надо придать устойчивость к внешним условиям. Недавними исследованиями установлена целесообразность применения золота в топливной системе автомобилей.

Особенное свойство материала хорошо проводить тепло используется при нанесении защитных покрытий на детали. В часовом производстве проводят золочение корпусов гальваническим методом.

Свойство золотого припоя отлично смачивать поверхности из разных металлов позволяет применять его при пайке. Золото используют для изготовления нитей, а тонкими пластинками покрывают художественные изделия.

Спрос на золото в промышленности является относительно устойчивым. По его техническому использованию лидером на рынке являются США, Япония и Германия, где металл используется в технологическом процессе, связанном с приборостроением, изготовлением деталей реактивных двигателей, космических аппаратов, ядерных реакторов.

Большой спрос на золото в различных отраслях промышленности. Более 50% это объема направлено на электронную промышленность (электро-, радио- и видеоаппаратура), 20% составляет зубопротезирование, остальное распределяется между промышленно-бытовым потреблением (изготовление золотых нитей, золочение одежной и дизайнерской фурнитуры) (табл. 8.11).

Таблица 8.11. Общая структура потребления золота в мире в 1970–2012 гг., т*

	1970	1975	1980	1984	1994	1996	2005	2006	2012
Добыча из недр	1252,7	910,2	895,7	1058,5	2209,0	2284,0	2450,0	2500,0	2613,0
Область применения									
Ювелирные изделия	1066	516	127	819	2604	2807	2709	2190	1908
Зубопротезирование	58	63	64	51	52	55	62	60	40
Монеты, медали	91	272	201	174	75	60	37	45	315
Электроника	89	66	89	122	192	207	273	312	303
Прочее потребление (вкл. слитки и ETF)	62	57	66	53	200	348	646	663	1306
Суммарный расход	1366	974	547	1219	3361	3477	3727	3270	4406
Средняя за год цена золота, $US/г	*1,0*	*4,2*	*19,7*	*13,0*	*11,9*	*12,5*	*14,2*	*19,3*	*54,1*

* С 1970 по 1984 г. без учета СССР и Китая.

Серебро

Благодаря своим уникальным свойствам: высоким степеням электро- и теплопроводности, отражательной способности, светочувствительности и т. д. — серебро имеет очень широкий диапазон применения. Его применяют в электронике, электротехнике, ювелирном деле, фотографии, точном приборостроении, ракетостроении, медицине, для защитных и декоративных покрытий, для изготовления монет, медалей и других памятных изделий. Области применения серебра постоянно расширяются, и его применение — это не только сплавы, но и химические соединения (рис. 8.8).

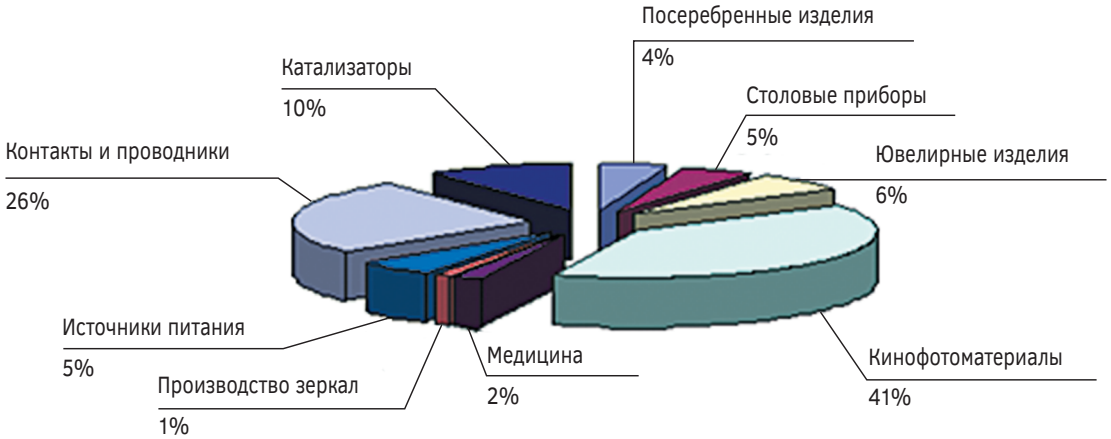


Рис. 8.8. Потребление серебра в промышленности

Серебро обладает наибольшей электропроводностью, теплопроводностью и стойкостью к окислению кислородом при обычных условиях. Поэтому оно широко применяется для контактов электротехнических изделий, например, контактов реле, ламелей, а также для многослойных керамических конденсаторов, в СВЧ-технике — как покрытие внутренней поверхности волноводов.

Медно-серебряные припои ПСр-72, ПСр-45 и другие применяют для пайки разнообразных ответственных соединений, в том числе разнородных металлов.

Большое количество серебра постоянно расходуется для производства серебряно-цинковых и серебряно-кадмиевых аккумуляторных батарей, обладающих очень высокой энергоплотностью и массовой энергоемкостью и способных при малом внутреннем сопротивлении выдавать в нагрузку очень большие токи.

Галогениды серебра и нитрат серебра применяют в фотографии, так как они обладают высокой светочувствительностью. Йодистое серебро применяется для управления климатом («разгон облаков»).

Используется как покрытие для зеркал с высокой отражающей способностью (в обычных зеркалах используется алюминий).

Серебро применяется в качестве добавки (0,1–0,4%) к свинцу для отливки токоотводов положительных пластин специальных свинцовых аккумуляторов (очень большой срок службы (до 10–12 лет) и малое внутреннее сопротивление).

Как катализатор в реакциях окисления, например, при производстве формальдегида из метанола, а также эпоксида из этилена.

Хлорид серебра применяется в хлор-серебряно-цинковых батареях, а также для покрытий некоторых радарных поверхностей. Кроме того, хлорид серебра, прозрачный в инфракрасной области спектра, используется в инфракрасной оптике.

Фосфат серебра применяется для варки специального стекла, используемого для дозиметрии излучений. Монокристаллы фторида серебра применяются для генерации лазерного излучения с длиной волны 0,193 мкм (ультрафиолетовое излучение).

Ацетиленид серебра (карбид) изредка применяется как мощное инициирующее взрывчатое вещество (детонаторы).

Перманганат серебра, кристаллический темно-фиолетовый порошок, растворимый в воде; применяется в противогазах. В некоторых специальных случаях серебро также используется в сухих гальванических элементах следующих систем: хлор-серебряный элемент, бром-серебряный элемент, йод-серебряный элемент.

Серебро — уникальный драгоценный металл, который, по мнению отдельных экспертов и ученых, сегодня недооценен человечеством. Серебро имеет большой потенциал применения в различных сферах жизнедеятельности человека. Если, по крайней мере, какая-то часть из этих сфер обретет популярность, стоимость серебра на рынке однозначно существенно возрастет.

Металлы платиновой группы

Основным потребителем металлов платиновой группы является автопром. Платина применяется в каталитических нейтрализаторах дизельных двигателей, палладий — в бензиновых двигателях. С 1979 г. автомобильная промышленность стала основным потребителем МПГ. Палладий, платина и родий использовались в качестве катализатора окисления в каталитических нейтрализаторах для очистки выхлопных газов автомобилей. Германия — лидер в производстве дизельных автомобилей. США — лидер по потреблению палладия, так как является одним из крупнейших рынков бензиновых автомобилей (рис. 8.9, 8.10).

Рис. 8.9. Потребление палладия в автомобильной промышленности по странам (2017 г.)

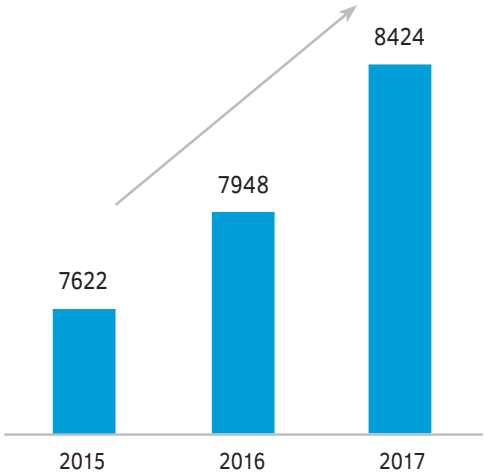


Рис. 8.10. Динамика потребления палладия в мировой автомобильной промышленности, тыс. тр. унций

Из всех платиновых металлов наибольшее применение имеет платина. До Второй мировой войны свыше 50% платины служило для изготовления ювелирных изделий. В последние 2–3 десятилетия около 90% платины потребляется для научных и промышленных целей. Из платины делают лабораторные приборы: тигли, чашки, термометры сопротивления и др., применяемые в аналитических и физико-химических исследованиях. Около 50% потребляемой платины (частично в виде сплавов с Rh, Pd, Ir) применяют в качестве катализаторов в производстве азотной кислоты окислением NH_3, в нефтехимической промышленности и мн. др. Платину и ее сплавы используют для изготовления аппаратуры для некоторых химических производств. Около 25% платины расходуется в электротехнике, радиотехнике, автоматике, телемеханике, медицине. Применяется платина и как антикоррозионное покрытие.

Ir применяют главным образом в виде сплава Pt + 10% Ir. Из такого сплава сделаны международные эталоны метра и килограмма. Из него изготовляют тигли, в которых выращивают кристаллы для лазеров, контакты для особо ответственных узлов в технике слабых токов. Из сплава Ir с Os делают опоры для стрелок компасов и других приборов.

Способностью сорбировать H_2 и катализировать многие химические реакции обладает Ru; он входит в состав некоторых сплавов, обладающих высокой твердостью и стойкостью против истирания и окисления. Rh благодаря своей способности отражать около 80% лучей видимой части спектра, а также высокой стойкости против окисления является хорошим материалом для покрытия рефлекторов прожекторов и зеркал точных приборов. Но главная область его применения — сплавы с Pt, из которых изготовляют лабораторную и заводскую аппаратуру, проволоку для термоэлектрических пирометров и др.

ПРОГНОЗ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИЙ

С каждым годом наблюдается увеличение спроса на драгоценные металлы, что вызывает настоятельную необходимость, наряду с поиском новых источников, в усовершенствовании существующих технологий их производства. Указанное обстоятельство предполагает в первую очередь повышение полноты и комплексности использования первичного и вторичного сырья. Возрастающий объем и одновременное снижение качества поступающего на переработку сырья требуют разработки и внедрения высокоэффективных процессов, обеспечивающих получение селективных концентратов драгоценных металлов и самих металлов, сокращение объемов незавершенного производства, снижение энергозатрат, уменьшение потерь драгоценных металлов, возможность автоматизации процессов, улучшение условий труда.

Перспективные технологии производства золота и серебра

Основным методом извлечения золота и серебра из руд и концентратов различного состава пока остается цианидное выщелачивание в щелочной среде. Вместе с тем не прекращаются работы по созданию технологий, не использующих этот чрезвычайно токсичный растворитель. Серьезного рассмотрения с точки зрения возможности применения заслуживают исследования, направленные на использование таких реагентов, как тиокарбамид, тиосульфаты, галогены (хлор, бром, йод) в щелочных растворах, некоторые органические соединения (например, гуматы и аминокислоты).

Наиболее перспективным вариантом из перечисленных является технология, основанная на тиокарбамидном (тиомочевинном) выщелачивании материалов, содержащих золото и серебро, в кислой среде. Исходное сырье подвергают выщелачиванию тиокарбамидом в кислом (как правило, сернокислом) растворе в присутствии окислителя (чаще всего хлорида или сульфата железа (III)). Затем из полученного раствора извлекают драгоценные металлы в виде смешанных тиокарбамидных и тиоцианатных комплексов смесью экстрагентов: три-н-бутилфосфата и дифенилтиокарбамида в керосине. Реэкстракцию золота и серебра из органической фазы проводят растворами восстановителей (формальдегид, соли гидразина, щавелевая кислота, тетрагидробораты ипр.). Следует подчеркнуть, что введение в раствор на стадии экстракции тиоцианат-ионов обеспечивает полноту извлечения драгоценных металлов в органическую фазу. Образовавшаяся после реэкстракции водная фаза, содержащая тиокарбамид, может быть направлена в оборот на стадию выщелачивания или промывки кека выщелачивания.

Широкое промышленное применение тиокарбамидных растворов взамен цианидных сдерживается, безусловно, более высокой стоимостью данного реагента по сравнению с цианидом натрия.

Тиокарбамидным выщелачиванием можно воспользоваться при переработке свинцово-цинковых кеков, причем эффективность процесса повысится при электровыщелачивании. Золото- и/или серебросодержащий осадок выделяется на катоде, а на аноде происходит выделение газообразного кислорода.

Перспективные технологии производства металлов платиновой группы

Существующая в России технология аффинажа металлов платиновой группы базируется преимущественно на осадительных методах и приемах. Такая технология неизбежно сопровождается образованием промежуточных продуктов и маточных растворов, что делает ее многооперационной и приводит к уменьшению сквозного извлечения драгоценных металлов.

Экстракционные методы, внедренные на отдельных предприятиях Российской Федерации, также обладают рядом недостатков, к которым следует отнести прежде всего неизбежные потери экстрагентов и растворителей, вследствие их частичной растворимости в воде и испарения; невысокие коэффициенты распределения; медленную кинетику.

Перечисленные недостатки могут быть преодолены при условии закрепления реагента, взаимодействующего с извлекаемым ценным компонентом, на не растворимой в воде матрице с развитой поверхностью.

Учитывая неоспоримые преимущества сорбции по сравнению с экстракцией, ее необходимо организовать в сорбционном колоночном варианте. Она даст возможность провести разделение близких по свойствам МПГ и их отделение от сопутствующих цветных металлов, железа, свинца, титана, серебра.

Общее число производимых сорбентов измеряется десятками тысяч, причем постоянно появляются новые сорбенты и одновременно развиваются научные исследования по их синтезу и применению для решения тех или иных задач.

Наиболее прогрессивной в настоящее время представляется «технология молекулярного распознавания» (ТМР) (в зарубежной литературе обозначается термином MRR — *method of molecular recognition*).

Технология молекулярного распознавания наиболее перспективна для селективного извлечения МПГ из сложных по составу технологических растворов. ТМР обеспечит такую высокую эффективность разделения МПГ, как ни одна из известных технологий.

Применение ТМР для выделения и разделения МПГ позволит:

- значительно сократить время процесса за счет быстрой кинетики разделения и в цикле насыщения, и в цикле элюирования;
- сократить объем использованных реагентов;
- выполнять работу в непрерывном режиме;
- существенно увеличить коэффициенты разделения между отдельными металлами платиновой группы и между МПГ и примесями неблагородных металлов;
- фактически в одну стадию получить высокочистый металл.

Принимая во внимание необходимость создания высокоэкономичной технологии, здесь следует сделать вывод, что использование дорогостоящих макроциклических соединений для решения проблемы разделения близких по свойствам МПГ нецелесообразно. Развитие технологии молекулярного распознавания пойдет по пути конструирования реагентов, максимально «настроенных» на заданный ион или молекулу за счет тонкого сочетания энергетических и пространственных факторов. Это позволит удовлетворить требования времени по селективности и эффективности выделения драгоценных металлов из технологических растворов и минимизации отходов и выбросов окружающую среду.

Необходимо обратить внимание на то, что в качестве элюентов в процессе ТМР используются широко распространенные дешевые реагенты (соляная кислота, хлорид аммония, гидрат аммиака, хлорид натрия и т. п.), обеспечивающие выделение МПГ в виде

труднорастворимых солей, получение из которых самих металлов детально изучено и трудностей не вызывает. Следует также отметить, что технология применяется и для очистки от меди цианидных растворов, содержащих золото и серебро.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. *Баликов, С. В.* Аппаратурное оформление пирометаллургической переработки золотосодержащих продуктов / С. В. Баликов, В. Е. Дементьев, Ю. Л. Николаев [и др.] // Добыча и переработка золото- и алмазосодержащего сырья : сб. науч. трудов. — Иркутск, 2001. — С. 152–167.
2. *Баликов, С. В.* Плавка золотосодержащих концентратов / С. В. Баликов, В. Е. Дементьев, Г. Г. Минеев. — Иркутск : ОАО «Иргиредмет», 2002. — 323 с.
3. *Бочаров, В. А.* Технология переработки золотосодержащего сырья / В. А. Бочаров, В. А. Игнаткина, Д. В. Абрютин. — М. : Изд. дом МИСиС, 2011. — 328 с.
4. *Буслаева, Т. М.* Технология «молекулярного распознавания» в аффинаже платиновых металлов / Т. М. Буслаева, Д. В. Дробот // Цветные металлы. — 2005. — № 10. — С. 77.
5. ГОСТ 6835–2002. Золото и сплавы на его основе. — Введ. 2003–07–01. — М. : Стандартинформ, 2007.
6. ГОСТ 6836–2002. Серебро и сплавы на его основе. — Введ. 2003–01–01. — М. : Стандартинформ, 2006.
7. *Давыдов, А. А.* Обеднение шлаков аффинажного производства электроплавкой в ОАО «Красцветмет» / А. А. Давыдов, В. Л. Сергеев, Э. В. Мальцев, А. В. Москалев, В. Н. Ефимов // Драгоценные металлы. Драгоценные камни. — 2010. — № 7. — С. 164–173.
8. *Давыдов, А. А.* Обеднение шлаков аффинажного производства электроплавкой в ОАО «Красцветмет» / А. А. Давыдов, В. Л. Сергеев, Э. В. Мальцев, А. В. Москалев, В. Н. Ефимов // Драгоценные металлы. Драгоценные камни. — 2010. — № 7. — С. 164–173.
9. ИТС 14–2016. Производство драгоценных металлов / Росстандарт. — М. : Бюро НДТ, 2016. — 173 с.
10. *Котляр, Ю. А.* Металлургия благородных металлов / Ю. А. Котляр, М. А. Меретуков. — М. : АСМИ, 2002. — 466 с.
11. *Ламуев, В. А.* Получение серебра из свинцово-цинковых руд / В. А. Ламуев, А. Н. Гуляшинов // Фундаментальные исследования, 2005. — № 9. — С. 36.
12. *Масленицкий, И. Н.* Металлургия благородных металлов / И. Н. Масленицкий : учеб. для вузов / под общ. ред. Л. В. Чугаева. — М. : Металлургия, 1987. — 432 с.
13. Министерство финансов Российской Федерации [официальный сайт]. — URL: http://minfin.ru (дата обращения: 29.10.2019).
14. *Николаев, Ю. Л.* Опыт разработки, внедрения и промышленной эксплуатации технологии бесколлекторной руднотермической плавки золотосодержащих продуктов / Ю. Л. Николаев, А. А. Синакевич, Ю. Е. Емельянов // Цветные металлы. — 2000. — № 4. — С. 83–84.
15. Пат. 2086684 Российская Федерация, МПК C22 B 11/02. Шихта для получения золотосеребряного сплава / С. Г. Рыбкин, А. И. Карпухин, В. Е. Дементьев [и др.]. — Заявл. 06.09.95 ; опубл. 10.08.97.
16. Пат. 2110592 Российская Федерация, МПК C22 B 11/00, C22 B 3/38. Способ получения золота высокой чистоты / А. Н. Драенков, А. Н. Татаринцев, В. А. Кутилов [и др.]. — Заявл. 29.05.97 ; опубл. 10.05.98.
17. Пат. 2162897 Российская Федерация, МПК C22 B 11/02. Способ извлечения благородных металлов из серебросодержащих концентратов / С. Б. Полонский, В. И. Седых, И. М. Седых. — Заявл. 07.12.99 ; опубл. 10.02.01.
18. Пат. 2200132 Российская Федерация, МПК C01 G 55/00. Способ извлечения и разделения металлов платиновой группы / В. П. Карманников, Ю. Н. Назаров, М. С. Игумнов [и др.]. — Заявл. 03.15.02 ; опубл. 10.03.03.
19. Пат. 2215802 Российская Федерация, МПК C22 B 11/02. Способ переработки концентратов, содержащих благородные металлы / С. Г. Рыбкин. — Заявл. 27.12.01 ; опубл. 10.11.03.
20. Пат. 2219264 Российская Федерация, МПК C22 B 11/02. Способ переработки концентратов, содержащих цветные и благородные металлы / С. Г. Рыбкин, Ю. Л. Николаев, Е. П. Николаева, С. Б. Полонский. — Заявл. 11.03.2002 ; опубл. 20.12.03, бюл. № 35.
21. Пат. 2316606 Российская Федерация, МПК C22 B 11/02. Способ переработки сульфидных концентратов, содержащих свинец, цветные и благородные металлы / С. Г. Рыбки, В. П. Бескровная, В. Г. Баранкевич [и др.]. — Заявл. 25.04.06 ; опубл. 02.10.08.
22. Пат. 2351667 Российская Федерация, МПК C22 B 3/06, C22 B 11/00. Способ переработки цинксодержащих золотосеребряных цианистых осадков / В. Д. Ильяшевич, С. Н. Мамонов, В. Н. Ефимов. — Заявл. 10.10.07 ; опубл. 20.04.09.
23. Пат. 2395598 Российская Федерация, МПК C22 B 11/02. Способ переработки концентратов, содержащих благородные металлы и сульфиды / С. Г. Рыбкин, Ю. Л. Николаев,

Е. В. Богородский [и др.]. — Заявл. 18.11.08 ; опубл. 27.07.10.
24. *Плеханов, К. А.* Производство аффинированных золота и серебра на АО «Уралэлектромедь» / К. А. Плеханов, А. Б. Лебедь, С. С. Набойченко, Д. Ю. Скопин // Цветные металлы. — 1999. — № 5. — С. 27–29.
25. *Романтеев, Ю. П.* Металлургия благородных металлов / Ю. П. Романтеев. — М. : Учеба, 2007 — 261 с.
26. *Рыбкин, С. Г.* Опыт разработки и внедрения безобжиговой технологии пирометаллургической переработки золотосодержащих концентратов и цинковых осадков : тез. Третьего Всерос. симп. с междунар. участием «Золото Сибири и Дальнего Востока» / С. Г. Рыбкин, Ю. Л. Николаев. — Улан-Удэ : Изд-во БНЦ СО РАН, 2004. — С. 392–393.
27. Федеральный закон от 29 июня 2015 г. № 162-ФЗ «О стандартизации в Российской Федерации» (с изменениями и дополнениями) // Гарант.ру : информационно-правовой портал. — URL: http://base.garant.ru/71108018/ (дата обращения: 29.10.2019).
28. *Nikolaev, Yu. L.* The development of a non-roasting technology for polymetallic gold and silver-bearing sulfide concentrates treatment / Yu. L. Nikolaev, S. G. Ribkin // XXV International Mineral Processing Congress IMPC 2010 «Smarter Processing for the Future», Brisbane, Australia, 6–10 September 2010 : Congress Proceedings. — Brisbane, 2010. — P. 1579–1584.
29. World Gold Council [official website]. — URL: http://www.gold.org (accessed: 29.10.2019).
30. World Silver Survey [website]. — URL: http://thomsonreuterseikon.com/markets/metal-trading/