

Л.В. Димакова¹Иркутский национальный исследовательский технический университет,
664074, Россия, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83.

В статье проанализированы методы получения благородных металлов. Обоснована необходимость комплексной оценки химического и минералогического состава руд. Отмечается, что в последнее время часто осуществляют переработку нетрадиционных ресурсов с низким содержанием благородных металлов: отвалов, бедных руд и т.п. Причиной является быстрое истощение сырьевой базы. Бедное по благородным металлам сырье не поддается глубокому обогащению. Получение товарного продукта, пригодного для аффинажа является сложной задачей. В этом случае рационально применять пирометаллургическую переработку. Описывается влияние легирующих элементов на цвет и свойства ювелирных сплавов.

Ключевые слова: благородные металлы, пирометаллургическая переработка, ювелирные сплавы.

JEWELLERY ALLOYS PROCESS AND THEIR PROPERTIES**L. Dimakova**Irkutsk National Research Technical University,
83 Lermontov Street, Irkutsk, 664074, Russia

The article analyzes the methods of precious metals obtaining. The necessity of integrated assessment of chemical and mineralogical composition of ores is justified. In recent years, unconventional resources with a low content of precious metals such as dumps, poor ores, etc. has often been processed. The reason is a rapid depletion of the raw material base. With low-grade noble metals raw material is hard to treat for deep concentration. Getting a commercial product suitable for affintage is a difficult task. In this case, it is rational to apply pyrometallurgical processing. The article describes the impact of alloying elements on the colour and properties of jewellery alloys.

Keywords: noble metals, pyrometallurgical processing, jewellery alloys

ВВЕДЕНИЕ

Благородные (драгоценные) металлы отличаются химической стойкостью, ковкостью, красивым внешним видом. Наиболее часто для производства ювелирных изделий используются золото, серебро, платина. Востребованные в технике, в самых различных отраслях промышленности, благородные металлы обладают высокой стоимостью, которая обусловлена сложными схемами переработки руд и выделения металлов в товарный продукт. Крупные предприятия, добывающие и перерабатывающие благородные металлы, сосредоточены на территории Якутии, на Урале, в Иркутской области, на Дальнем Востоке и др. [1]. Благородные металлы все реже встречаются в самородном виде, главным образом – в форме ассоциаций с разнообразными минералами. Отмечается тенденция к переработке нетрадиционных ресурсов: отвалов, дражных полигонов, бедных руд и т.п.

ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ РУД

Существует немало вариантов переработки руд и концентратов, содержащих благородные металлы – золото и серебро. Общепринятая технологическая схема для переработки полиметаллических руд – гравитационно-флотационная, позволяющая сконцентрировать металлы в концентрате (цинковом, свинцовом и др.). Наиболее эффективный способ извлечения золота и серебра – цианирование. Но многие руды, содержащие сульфиды железа – пирит (FeS), арсенопирит (FeAsS), кварц (SiO₂) и др., образуют с золотом и серебром тонкие включения, которые не растворяются при цианировании. Для таких руд применяют специальную подготовку к цианированию – термохимическое, автоклавное, бактериальное вскрытие, окислительный обжиг [2]. Для облегчения вскрытия упорных (труднообогатимых) руд и концентратов и выбора рациональной технологии извлечения благородных металлов в слиток необходимо исследование вещественного состава перерабатываемых руд. Знание структуры золотосодержащих минералов и их ассоциаций, форм нахождения и распределения в них благородных металлов и внутренних структурно-химических причин технологической упорности обуславливает рациональную переработку в промышленном масштабе [3]. Для изучения минералов, содержащих благородные металлы, рекомендуются физико-химические методы: рентгенофазовый ана-

¹Димакова Любовь Валерьевна, специалист по учебно-методической работе, e-mail: shvedkoval-87@ya.ru
Dimakova Lyubov, a specialist in educational and methodical work, e-mail: shvedkoval-87@ya.ru

лиз, рентгеноспектральный анализ, дифференциально-термический анализ и др. На рис. 1 и 2 представлены результаты анализа руды Васильковского ГОКа (Казахстан).

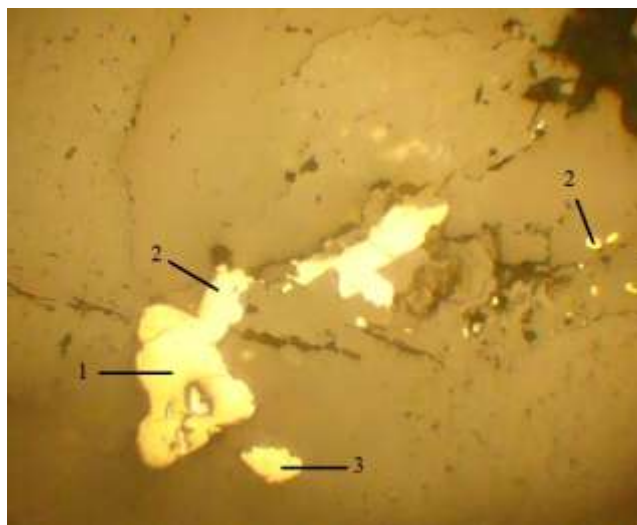


Рис. 1. Полированный аншлиф, х60: сросток арсенопирита (1) с золотом (2); вкрапленность халькопирита (3)

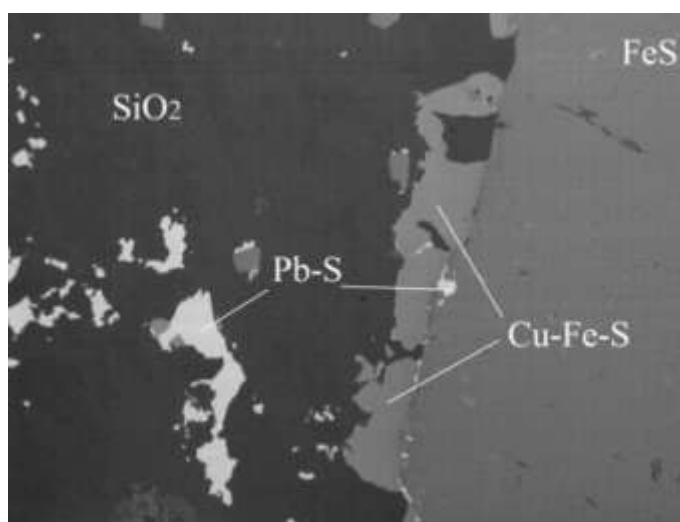


Рис. 2. Растровый снимок выделений халькопирита на поверхности пирита в кварце

Результаты минералогического анализа показали, что в пробе отработанной руды присутствует вкрапленность рудных минералов размером 0,02...0,04 мм, часть из которых соответствует пириту и арсенопириту (рис. 1). Рудообразующие компоненты представлены, главным образом, железом, серой и мышьяком. Доля железа в сульфидной форме составляет 0,86%, в окисленной – 0,52%. Повышенное содержание мышьяка обусловлено присутствием в пробе арсенопирита. Содержание золота и серебра определялось пробирным и пробирно-атомно-абсорбционным методом. Содержание золота в пробе – $0,95 \pm 0,19$ г/т, серебра – менее 1,0 г/т.

Исследования ассоциаций золота выполнялось с применением рентгеноспектрального микроанализа аншлифов на рентгеновском микроанализаторе “Сameбах SX-50”. По массовой доле из породообразующих минералов преобладает кварц (SiO_2) – 23% и микроклин ($\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$) – 44 %. В пробе забалансовой руды (рис. 2) определяются в больших количествах скопления галенита (PbS), халькопирита (CuFeS_2).

Конечным этапом в цепочке мероприятий, направленных на извлечение благородных металлов является пирометаллургическая переработка [4–11]. Известно, что на многих предприятиях используются технологии плавки шлихового золота. Для переработки сульфидных гравитационных концентратов разработаны технологии с использованием процессов ликвационно-разделительной плав-

ки и термохимического разложения сульфидов [11].

Успех пирометаллургической переработки золотосодержащих продуктов природного или техногенного происхождения для получения слитка лигатурного золота, важен правильный выбор плавающих агрегатов (печей) [7–9]. За более, чем два десятка лет, хорошо зарекомендовали себя несложные по конструкции и простые в эксплуатации рудно-термические печи ОАО «Иргиредмет» [2, 7]. В зависимости от химической агрессивности проплавляемого продукта, геометрии ванны и других параметров рекомендуются несколько типоразмеров рудно-термических печей: «3-1» – 15–20; «3-3»; «3-3М»; «3-10МН» – 25–40, рассчитанные на 90–120 ч плавки [1]. Указанные рудно-термические печи позволяют реализовать «безобжиговую» технологию переработки серебряносодержащих флотационных концентратов с получением черного серебряносодержащего сплава, отвечающего требованиям ТУ 117-2-2-90, полиметаллического штейна, содержащего благородные металлы и отвального по содержанию благородных металлов шлака [2, 4, 5].

Тяжелые благородные металлы – родий, иридий, рутений и осмий редко встречаются в сочетании с россыпным золотом. Особенностью россыпных месторождений является то, что они могут содержать натуральный осмий-иридиевый сплав – осмирид (20-40% масс. осмия, остальное – иридий). Как вариант рассматривается пирометаллургическая переработка сульфидных концентратов, содержащих 1,5% платиноидов с получением продуктов плавки – сплава, штейна и шлака [10]. По предлагаемой технологии благородные металлы, включая платиноиды, концентрируются в штейне. Штейн, сконцентрировавший благородные металлы, подлежит дальнейшей переработке с выделением благородных металлов в товарный продукт.

ХАРАКТЕРИСТИКА ЮВЕЛИРНЫХ СПЛАВОВ

При изготовлении ювелирных изделий (изделия из драгоценных металлов и их сплавов и драгоценных, полудрагоценных, поделочных камней с использованием различных видов художественной обработки) чаще используются сплавы системы золото – серебро – медь. Реже используются двойные сплавы: золото – серебро, золото – медь. Также применяются также сплавы систем: золото – платина, золото – палладий. Широко применяются в ювелирном производстве сплавы группы платиновых металлов: сплавы систем платина – иридий, платина – рутений, платина – осмий. Ювелирные сплавы обладают определенным ярким устойчивым цветом: они делятся на цветные и белые (ахроматичные).

Ювелирные сплавы могут содержать неблагородные компоненты. Например, известны сплавы золота и серебра, относящиеся к системам: золото – кадмий, серебро – медь – кадмий, серебро – медь, серебро – цинк, серебро – кадмий, серебро – цинк, серебро – алюминий, серебро – никель – медь – цинк [12, 13].

Серебро, золото используется как в чистом виде, так и в сплавах с медью и платиной. На рис. 3 показан набор посуды, изготовленной из сплава CuM875 чеканкой по технологии кубачинских мастеров (аул Кубачи, Дагестан).



Рис. 3. Кубачинское серебро

Сплавы золота с серебром хорошо поддаются механической обработке, представляют собой непрерывный ряд твердых растворов этих металлов друг в друге. Серебро оказывает наименьшее влияние на прочностные характеристики золотых сплавов по сравнению с другими легирующими элементами: серебро придает золотому сплаву мягкость и ковкость, понижает температуру плавления и изменяет цвет золота. С увеличением серебра цвет сплавов изменяется от желтого к белому. При содержании серебра до 30 % цвет сплава зеленовато-желтый (сплавы 750 и 583 проб), до 50 – желто-белый, до 60 – почти белый и при 65,5 % желтый цвет сплава полностью исчезает.

Сплавы золота с медью представляют собой непрерывный ряд растворов только при высокой температуре, при 425–450 °С из твердых растворов, содержащих 50 и 75 % меди, выделяются химические соединения $AuCu_3$ и $AuCu$. В результате этого уменьшается пластичность сплавов, что ведет к образованию трещин при прокатке. Закалка таких сплавов в воде улучшает их обрабатываемость. Медь повышает твердость золотого сплава, сохраняя ковкость и тягучесть. При повышении содержания меди сплав постепенно приобретает красноватые оттенки и при содержании 14,6 % Cu становится ярко-красным. Медь понижает антикоррозионные свойства сплава и при большом ее содержании поверхность сплава темнеет.

Сплавы тройной системы $Au-Ag-Cu$ 333 пробы приобретают красноватый оттенок и становятся красными при содержании меди 66,7%, на воздухе быстро тускнеют, малопригодны для пайки.

Золотые сплавы 585 пробы с серебром и медью пластичны, пригодны для всех видов холодной обработки и литья. Лучшие литейные свойства наблюдаются у тройных сплавов с соотношением серебра и меди 1:1. Цвет сплавов $3лСрМ$ изменяется от красного ($3лСрМ375-100$ $3лСрМ375-160$) до желто-зеленого ($3лСрМ585-300$).

Сплавы 750 пробы легче обрабатываются, чем предыдущие. С увеличением содержания меди твердость и прочность сплавов увеличиваются. У сплавов с большим содержанием серебра прочность еще достаточно велика и изделия из них имеют хорошие эксплуатационные свойства, подвергаются пайке и литью, а также являются подходящей основой для нанесения эмали.

Трехкомпонентные сплавы системы золото-серебро-медь могут содержать добавки других металлов: никеля, палладия, цинка, платины и других металлов. Растворимость цинка в металлах тройной системы $Au-Ag-Cu$ различна: в золоте до 4 %, в серебре до 20% и в меди до 40 %. Чистое золото образует уже с 5 % Zn хрупкое соединение Au_3Zn , которое в тройном сплаве из-за растворимости цинка в меди не образуется. Добавка нескольких десятых процента цинка в расплав системы $Au-Ag-Cu$ перед разливкой оказывает раскисляющее действие и повышает жидкотекучесть сплава. Благодаря добавкам цинка сплавы золота красноватого цвета ($3лСрМ500-100$) приобретают желтоватый цвет ($3лСрНЦМ585-80-8,2-2,5$). Введение Zn в сплавы белого золота системы $Ag-Cu-Ni$ снижает температуру плавления, уменьшает твердость.

Золото в твердом состоянии растворяет до 20 % кадмия, серебро – свыше 30 %. Благодаря добавкам кадмия сплавы золота с серебром зеленого цвета приобретают более интенсивную окраску. Кадмий еще более чем цинк понижает область плавления тройной системы.

Свинец вызывает краснотомкость: несколько десятых долей процента свинца достаточно, чтобы образовалось хрупкое соединение Au_2Pb , которое располагается по границам зерен, и плавится при температуре 418°С. Поэтому сплав, загрязненный свинцом не поддается обработке давлением. Алюминий вызывает потускнение сплавов. При переплавке образуется хрупкий оксид Al_2O_3 .

Никель и золото обладают неограниченной растворимостью в жидком, а при высоких температурах и в твердом состоянии. Сплавы системы золото-никель имеют ГЦК решетку. Легирование золота никелем приводит к повышению твердости. Никель хорошо растворяется в меди, в серебре практически нерастворим. Никель входит в состав белого золота системы $Au-Cu-Ni-Zn$ ($3лСрНЦ750-150-7,5$). Для придания сплаву белой окраски достаточно, как правило, содержания в сплаве 10...14 % Ni . Максимум белой окраски достигается при 17% никеля. Белое золото с никелем очень твердое, и его обработка затруднена. При отжиге сплав легко окисляется.

Палладий и золото обладают неограниченной взаимной растворимостью в жидком и твердом состоянии. Максимальную твердость (600 МПа) имеет сплав, содержащий 85 % палладия. Палладий повышает температуру плавления золотого сплава и резко изменяет его цвет – при содержании в сплаве 10 % палладия слиток окрашивается в белый цвет ($3лСрПд750-100-150$). Белое золото на основе палладия обладает более высокой пластичностью, чем сплавы, легированные никелем; имеет лучший блеск; белый цвет более устойчив при нагреве. Применение палладия значительно улучшает технологические свойства сплава, придает ему высокую ковкость; изделия не тускнеют, обладают хорошими декоративными свойствами, имеют невысокую стоимость.

Сплавы золота с содержанием 25...80 % платины образуют смеси двух твердых растворов. Твердость сплавов возрастает с увеличением количества платины: от 400 МПа при 20 % Pt до 1280 МПа при 80 % Pt . Платина окрашивает золото в белый цвет интенсивнее палладия, желтизна теряет-

ся уже при содержании в сплаве 8,4 % платины, резко повышается температура плавления сплава. При повышении количества платины до 20 % увеличивается упругость сплава.

Сплавы золота с платиной и с 40 % палладия представляют собой фазовую смесь палладия и твердых растворов золота в платине. Сплавы с содержанием палладия более 40% – однородные твердые растворы с высокой твердостью. Сплавы золото-палладий-серебро образуют ряд непрерывный твердых растворов, обладают высокой пластичностью, стойкостью к окислению, имеют красивую окраску.

Платину в чистом виде для ювелирных изделий не используют из-за низких механических свойств. В качестве легирующих компонентов добавляют иридий (ПлИ850-150), палладий (ПлПд850-150), родий (ПлРд900-100), медь (ПлМ900), рений (ПлПдРе900-80), кремний (ПлПдКр900-70), галлий (ПлПдГа850-140) и вольфрам (ПлВ950), которые обеспечивают повышение прочности, твердости и износостойкости.

Сплавы палладия (ПдСрН500-450, ПдСрН850-130, ПдМ850) имеют высокие механические свойства, пригодны для всех видов обработки давлением и резанием и обладают интенсивным белым цветом, особенно сплавы с серебром и никелем. Из палладиевых сплавов получают ювелирные изделия для личного украшения: кольца, колье, броши, браслеты, кулоны и т.п.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ювелирные изделия традиционно изготавливаются из самых дорогих – благородных (драгоценных) металлов и сплавов на их основе. Помимо ювелирной отрасли все большее применение они находят в науке и технике. Строение и свойства благородных металлов, знания о возможности их изменения под воздействием внешних факторов определяют технологии производства и ювелирных изделий, и сложных миниатюрных деталей для современных приборов и конструкций.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Николаев Ю.Л., Рыбкин С.Г., Николаева Е.П. Сопоставительный анализ вариантов аппаратного оформления пирометаллургической переработки богатых природных и техногенных золотосодержащих продуктов // Цветные металлы. 2006. № 1. С. 68–73.
2. Безобжиговая пирометаллургическая технология переработки серебросодержащих флотационных концентратов Дукатского месторождения: автореф. дисс. ...канд. техн. наук. Иркутск, 2002. Николаева Е.П. URL <http://www.dissercat.com/content/bezobzhigovaya-pirometallurgicheskaya-tehnologiya-pererabotki-serebrosoderzhashchikh-flotat> (дата обращения 01.06.2016)
3. Николаев Ю.Л., Леонова Н.В., Николаева Е.П. Термографическое изучение пиритов и пирит-арсенопиритных ассоциаций, выделенных их упорных сульфидных золотосодержащих концентратов // Цветные металлы. 1999. №10. С. 18–20.
4. Пат., №2156820, Российская Федерация, МКИ С22В 11/02. Способ переработки концентратов гравитационного обогащения, содержащих благородные металлы / С.Г. Рыбкин, А.Ф. Панченко, Г.М. Панченко, Н.Н. Кулинич, опубл. 27.09.2000.
5. Пат. №2219264, РФ, МПК₇С22В 11/02. Способ переработки концентратов, содержащих цветные и благородные металлы / С.Г.Рыбкин, Ю.Л.Николаев, Е.П.Николаева, С.Б.Полонский, опубл. 20.12.2003 г., БИПМ № 35, ч. II - прототип.
6. Пат. № 2395598, РФ, МПК С22В 11/02. Способ переработки концентратов, содержащих благородные металлы и сульфиды / С.Г. Рыбкин, Ю.Л. Николаев, Е.В. Богородский, опубл. 8.11.2008
7. Николаев Ю.Л., Барченков В.В., Николаева Е.П. Опытнo-промышленные испытания гравитационно-пирометаллургической технологии переработки богатых концентратов // Вестник ИрГТУ. 2010. № 5 (45). С. 211–216.
8. Николаева Е.П. Обзор технологий и оборудования для пирометаллургической переработки богатых концентратов драгоценных металлов (статья) // Вестник ИрГТУ. 2011. № 9 (56). С. 142–148.
9. Николаев Ю.Л., Барченков В.В., Николаева Е.П. Внедрение гравитационно-пирометаллургической технологии переработки богатых концентратов на ЗИФ // Научные основы и современные процессы комплексной переработки труднообогатимого минерального сырья (Плаксинские чтения - 2010): материалы междунар. Совещания (Казань, 13–18 сентября 2010 г.). М., 2010. С. 104–108.
10. Pyrometallurgical treatment of gold-bearing alluvial raw materials Nikolaev Y.L., Nikolaeva E.P. В сборнике: 26th International Mineral Processing Congress, IMPC 2012: Innovative Processing for Sustainable Growth - Conference Proceedings, 2012. С. 3865–3870.
11. Пат. № 2215802, РФ, МПК₇ С22В 11/02. Способ переработки концентратов, содержащих благородные металлы / С.Г. Рыбкин. опубл. 10.11.2003.

12. Благородные металлы: справ. издание / под ред. Е.М. Савицкого. М.: Metallurgy, 1984. 592 с.
13. Производство ювелирных изделий из драгоценных металлов и их сплавов: учебник / С.Б. Сидельников, И.Л. Константинов, Н.Н. Довженко и др. – Красноярск: Сибирский федеральный университет, 2015. 380 с.