

Раффинирование золота по способу Miller'a.

(Из Металлургической лаборатории I Томского Технологического Института).

(К статье 1 чертеж и 2 диаграммы).

Раффинирование и аффинирование низкопробных сплавов, содержащих от 500 до 800 проб золота, напр., золотой лопи пробы 530—550, золота от цианистого процесса и амальгамации пробы 600—800 и т. п. в малом масштабе, в количестве, не превышающем одного или нескольких килограммов, представляет большие затруднения. Для этой цели обычные способы, каковы кислотные и электролитический, непосредственно не пригодны по причинам технического и экономического характера.

Указанные способы предъявляют к составу раффинируемого золота определенные требования и для их успешного и экономического проведения низкопробное золото должно быть предварительно очищено от большей части неблагородных металлов (лигатуры) и, кроме того, количества серебра и золота в сплаве должны находиться в определенном отношении, различном для отдельных способов¹⁾.

Так, при аффинировании помощью концентрированной серной кислоты общее содержание лигатуры в сплаве не должно быть больше 10%, в частности, меди не более 6—7½ % (60—75 проб), свинца не более 5% (50 проб.) и наиболее подходящим содержанием золота считается 18—25% (180—250 проб.).

При аффинировании помощью азотной кислоты или, так называемом, квартовании даже значительные количества неблагородных металлов в сплаве не вредны для процесса, если эти металлы легко растворяются в азотной кислоте. Но обычно и для этого способа, в виду дороговизны азотной кислоты, золото предварительно очищают и доводят лигатуру до минимума, так как неблагородные металлы требуют для своего растворения значительно больше кислоты, чем серебро.

Так, теоретически для растворения:

1 кл. серебра требуется 2,4 кл. азотной кислоты уд. в. 1,2
(содержащей 32% безводной HNO_3)

1 кл. меди требуется 8,3 кл. азотной кислоты уд. в. 1,2

1 кл. цинка требуется 7,6 кл. азотной кислоты уд. в. 1,2 и т. д.

Отношение золота к серебру в сплаве для возможности их полного разделения должно составлять 1:2½ до 1:2, т. е., содержание золота в сплаве не должно превышать 33%.

Для раффинирования электролизом по способу Wohlwill'a²⁾ содержание серебра и свинца в анодах из сырого золота не должно превышать в сумме 15% и, в частности, свинца—не более 5%. При применении несимметричного переменного или, тк. наз., пульсирующего тока содержание серебра в анодах может доходить до 17% без вредных последствий для правильной работы. Но наибольшим недостатком электролитического раффинирования золота является слишком большая продолжительность процесса, а, следовательно, потеря процентов на связанное в процессе золото.

Так, раффинирование низкопробного сплава до чистого золота складывается из следующих семи операций: 1) переплавки и доведения сплава, 2) отливки анодов, 3) электролиза в серебряной ванне, 4) промывки анодных остатков (шламов), 5) переплавки их в золотые аноды, 6) электролиза в золотой ванне и, наконец, 7) переплавки катодного золота.

Все эти семь операций при работе с пульсирующим током (при шестой операции) требуют 10—12 дней. При пользовании постоянным током и работе лишь в дневное время электролиз в серебряной ванне требует 16 дней, в золотой—5 дней и общая продолжительность процесса от сырого сплава до чистого золота составляет 21 день.

Для ускорения процесса стараются исключить электролиз в серебряной ванне, как наиболее затяжную операцию тем, что сырой сплав предварительным раффинированием, напр., по способу Miller'a доводят до пробы 970—980 и лишь такое золото подвергают электролитическому раффинированию до пробы 999,9. Все рассмотренные способы раффинирования и аффинирования золотых сплавов требуют для своего выполнения, помимо значительного количества времени, еще специальной, дорого стоящей аппаратуры и поэтому экономически целесообразны лишь при работе в большом масштабе. В силу этих причин раффинирование золотых сплавов производится обычно на специальных заводах и монетных дворах.

В настоящее время в большом масштабе раффинируют лишь помощью трех способов: серной кислотой, электролизом и хлором. Из этих способов преобладающим в Европе является серная кислота, в Америке электролиз, в Австралии хлор.

Примерно 10% всего золота раффинируется хлором, 15—20% — электролизом и около 70% серной кислотой.

На частных аффинажных заводах пользуются почти исключительно серно-кислотным способом, как наиболее дешевым и, главное, быстрым; на монетных дворах, как казенных предприятиях, не особенно заинтересованных в процентах на связанное в процессе золото,—преобладает электролиз.

Наиболее простым и быстрым способом раффинирования золота, особенно пригодным для работ в малом масштабе, и там, где кислота дорога и трудно достать чистое серебро, необходимое для квартования, является способ Miller'a.

Способ Miller'a основан на следующем факте.

При пропускании хлора через жидкий сплав, состоящий из золота, серебра и неблагородных металлов, все компоненты сплава соединяются с хлором в порядке силы своего химического сродства к хлору. Эта сила сродства металлов к хлору находит себе выражение в теплотах образования соответствующих металлических хлоридов, и она тем более, чем больше теплота образования хлорида.

По силе сродства к хлору компоненты сплава располагаются в порядке, указанном в табл. 1.

Таблица I.
Тепловой эффект в кл.—калориях.

	На 1 молекулу соединения.	На 1 кл. металла.	На 1 кл. хлора.
1. $\text{Zn} + \text{Cl}_2 = \text{Zn Cl}_2$	+ 97400	1498	1372
2. $\text{Pb} + \text{Cl}_2 = \text{Pb Cl}_2$	+ 83900	837	1320
3. $\text{Fe} + \text{Cl}_2 = \text{Fe Cl}_2$	+ 82200	1468	1158
4. $\text{Cu} + \text{Cl} = \text{Cu Cl}^1)$	+ 32875	517,7	926
5. $\text{Ag} + \text{Cl} = \text{Ag Cl}$	+ 29380	272,0	827,6
6. $\text{Fe} + \text{Cl}_3 = \text{Fe Cl}_3$	+ 96150	1717,0	592,0
7. $\text{Au} + \text{Cl}_3 = \text{Au Cl}_3$	+ 22820	116,4	214,2
8. $\text{Au} + \text{Cl} = \text{Au Cl}$	+ 5810	29,6	163,7

Приведенные теплоты образования металлических хлоридов показывают, что металлы, во 1-х, обладают большим сродством к хлору и, во 2-х, при пропускании последнего через сплав будут выгорать в порядке, указанном в таблице, а именно, с хлором будут последовательно соединяться цинк, свинец, железо, медь, серебро и лишь в незначительной степени золото. Пока в сплаве будут заключаться указанные металлы, они будут поглощать весь хлор и тем самым защищать золото от его действия. Совершенно аналогичное явление мы имеем при процессе бессемерования медных штейнов, где сернистое железо, окисляясь и шлакуясь в виде закиси железа, защищает сульфиды меди от окисления.

Но так как в рафинируемых сплавах золото преобладает, то наряду с выгоранием неблагородных металлов и серебра неизбежно должно иметь место образование хлоридов золота. Из них хлорное золото весьма летуче при всех температурах от 180° до 1100° , как то показали исследования Rose ⁵⁾.

Так, при нагревании чистого золота в струе хлора под атмосферным давлением Rose нашел, что потеря золота, благодаря образованию летучего хлорного золота, составляет при 805° — 0,5%, при 965° — 1,63% и при 1100° — 1,93%. Эти данные были подтверждены проф. Christy ⁵⁾, изучавшим вопрос о потерях золота при действии на него хлора. Следовательно, при хлорировании золотых сплавов можно было бы ожидать значительных потерь золота, однако, как показала практика рафинирования хлором, эти потери весьма малы и не превышают 0,01 — 0,02% от веса золота. Такое расхождение между результатами, полученными Rose и Christy, и данными из практики хлорирования по Miller'у объясняется тем, что, во 1-х, исследования Rose и Christy относятся к чистому золоту, а не его сплавам с серебром, медью и т. п. металлами и, во 2-х, разницей в условиях, при которых производили свои опыты Rose и Christy и теми, при которых процесс Miller'a осуществляется на практике. Эти условия будут приведены ниже при описании процесса.

Таким образом, рафинирование по Miller'у состоит вкратце в том, что через жидкий сплав пропускают под давлением хлор, с которым неблагородные металлы и серебро весьма энергично соединяются, образуя устойчивые при высоких температурах хлориды, золото же остается в неизменном состоянии. Поэтому хлорирование является весьма простым и надежным способом рафинирования золота, при котором одновременно достигаются обе цели: очистка золота от лигатуры, т. е., собственно рафинирование и отделение серебра от золота или аффинирование.

Впервые опыты рафинирования золота хлором были произведены в малом масштабе Thompson'ом и Aiken'ом в 1838 году, но лишь в 1867 году этот способ был разработан и установлен для работ в большом масштабе Miller'ом на монетном дворе в Сиднее в Австралии, где при особых местных условиях процесс оказался весьма подходящим. Привозная кислота была очень дорога, австралийское золото весьма высокопробно и содержит мало серебра, в местном же малозолотистом серебре, необходимом для квартования золота, ощущался большой недостаток. С тех пор способ, получивший название процесса Miller'a, стал применяться на монетных дворах, а затем и на некоторых металлургических заводах в Ю.-Африке, Канаде, С. Ш. Сев.-Америки и Англии.

Причинами, обусловившими быстрое распространение процесса, были его следующие большие преимущества перед другими способами рафинирования:

1) простота выполнения, т. к. для процесса требуется лишь дешевая и всюду доступная установка, не требуется серебра, чистых кислот или иных реактивов,

¹⁾ Так как процесс протекает при температуре выше 1000° C, то медь образует лишь хлористую медь (Cu_2Cl_2); хлорная медь, начиная с 340° , диссоциирует: $2\text{CuCl}_2 = \text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2$.

- 2) быстрота выполнения,
- 3) весьма малые потери золота, не превышающие сотых долей процента.

Практическое выполнение процесса Miller'a ⁶⁾.

Процесс состоит из следующих семи операций: расплавления золота, хлорирования его, отделения отаффилированного золота от хлоридов, переплавки чистого золота, обеззолочения хлоридов, восстановления серебра из хлористого серебра и переплавки металлического серебра.

Расплавление золота и хлорирование.

Для работы служит обыкновенный самодувный коксовый или нефтяной горн сечением в свету $10'' \times 10''$ или $12'' \times 12''$ и глубиной 20"—21". Плавка золота производится в круглом шамотном тигле Battersea емкостью на 15—20 кл. сплава (высота тигля $10\frac{1}{2}''$ и внутренний диаметр 5"). Чтобы предупредить потери металла вследствие случайного растрескивания или проедания шамотного тигля его помещают во внешний, несколько более широкий графитовый тигель, служащий в качестве защитного и имеющий следующие размеры: высоту $8\frac{1}{2}''$ и внутренний диаметр—6". Графитовый тигель считается неподходящим для плавки, так как хлористое серебро по мере образования восстанавливается, как полагают, водородом, выделяющимся из стенок тигля (?). Шамотный тигель предварительно глазуруют внутри бурой, чтобы предотвратить поглощение его стенками хлористого серебра. Глазурование производится наплавлением буры в тигле, либо следующим образом. Тигель наполняют кипящим концентрированным раствором буры и выдерживают последний в тигле в течение 10 минут, после чего раствор выливают и тигель высушивают. При красном калении стенки тигля покрываются глазурью из буры и становятся непроницаемыми для хлористого серебра.

Шамотный тигель устанавливается в горне на шамотном поддоне высотой $2\frac{1}{2}$ —3 дм. так, чтобы верхний край тигля был на одном уровне или лишь немного ниже основания борова. Тигель во время работы перекрывает глиняной крышкой, снабженной двумя отверстиями, из которых одно служит для введения трубки, подводящей хлор, другое для отвода паров и наблюдения за операциями.

Хлор подводится по огнеупорной глиняной трубке внутренним диаметром 3—5 мм. Нижний конец трубки клинообразно срезан для облегчения выхода газа, когда трубка покоится на дне тигля. В разогретый до красна тигель загружают сплав и, когда последний совершенно расплавится, наплавливают на нем буру слоем около 12—15 мм., для чего достаточно 60—90 гр. плавленной буры на 15—20 кл. сплава. Тогда тигель перекрывают крышкой и в сплав медленно вводят трубку, нижний конец которой предварительно нагревают до красна. Одновременно начинают пускать хлор. Когда трубка опущена до дна тигля, подачу хлора усиливают до установления равномерного тока газа. Для хлорирования требуется непрерывная и равномерная струя хлора под давлением, соответствующим высоте слоя металла в тигле. При сплавах 800—900-й пробы столбу металла в тигле в 1 дм. высоты соответствует давление 16—18 дм. водяного столба. При садке в 20 кл. высота слоя сплава в тигле указанных выше размеров составит около 7 дм., поэтому давление хлора должно составлять от 10 до 11 фут. водяного или 22,3—25,3 см. Hg—столба.

При пуске хлора из тигля сразу же начинают выделяться пары хлоридов неблагородных металлов; эти пары особенно густы, если сплав содержит много цинка и свинца. Через некоторое время, в зависимости от количества неблагородных металлов в сплаве, выделение паров почти прекращается.

С этого момента начинается хлорирование серебра, которое поглощает весь хлор и последний даже при сильной струе из тигля не выделяется. Чем сильнее струя хлора, тем скорее протекает раффинирование. Хлористое серебро образует с хлоридами неблагородных металлов весьма легкоплавкие, жидкие и легкие по удельному весу сплавы, которые собираются над золотом под слоем буры. В продолжение всего процесса бора должна *перекрывать сплав*; это весьма важная деталь процесса. В выделяющихся из тигля парах хлористого серебра не имеется. Под конец операции, когда вся лигатура и большая часть серебра перешли в хлориды, в тигле наблюдается всплескивание и из него снова начинают выделяться пары, но более густые, желто-бурого цвета, состоящие из *свободного хлора*, окрашенного хлорным железом и хлористым натрием ⁷⁾. Пары становятся светящимися и переходят в языки красно-бурого пламени. Но все эти явления сами по себе не служат надежным признаком конца раффинирования. Последний распознается лишь по особому красноватому или желто-бурому налету или осадку, который выделяющиеся из тигля пары образуют на холодных поверхностях, напр., крышке фарфорового тигля или куске белой трубки, приведенных с ними на несколько секунд в соприкосновение. Пока будут получаться налеты другого цвета — золото не отраффинированно. Этот характерный налет содержит золото. По окончании операции струю хлора прекращают, тигель извлекают из горна и охлаждают на горновой доске до полного затвердения золота. Температура плавления золота 1064°; температура плавления хлористого серебра 480°; хлористой меди (Cu₂Cl₂) 434°; сплав же хлоридов, образующихся при процессе, обладает еще более низкой температурой плавления, почему без опасения заморозить хлориды, тигель можно охладить до весьма низкой температуры, примерно, до 400°.

Отделение хлоридов от золота и переплавка золота. Совершенно жидкие хлориды вместе с бурой сливают в чугунные изложницы. При опрокидывании тигля из него выпадает конус почти чистого золота, которое переплавляют в графитовом тигле и отливают в штыки. В виду ядовитых свойств паров металлических хлоридов, работу следует производить под сильной тягой.

Таким образом, около 98% всего золота, бывшего в сплаве, получают в виде раффинированного, пробы 995, остальные 2% золота заключаются в хлоридах, частью в виде увлеченных корольков золота, частью в виде двойных хлоридов серебра и золота.

Обеззолочение хлоридов. Для выделения золота из хлоридов их расплавляют в шамотном тигле, перекрывают слоем расплавленной буры толщиной 5—6 мм. и посыпают на бору небольшими порциями требуемое количество безводной соды, не перемешивая ее с содержимым тигля, но время от времени помощью железной иглы (прута) заставляют соду погружаться в хлориды. Сода восстанавливает хлористое серебро по реакции:



и корольки металлического серебра, падая на дно тигля, извлекают из хлоридов золото и обеззолочивают их. После того, как присажена вся сода и реакция восстановления серебра закончилась, тигель покрывают крышкой, продолжают плавку еще 10—20 минут и, когда содержимое тигля станет совершенно жидким, тигель извлекают из горна, охлаждают до затвердения, королька золотистого серебра и сливают с последнего еще жидкие хлориды. Этим способом удастся понизить содержание золота в серебре, которое получится при последующем возобновлении хлоридов, до 0,5—2 проб. Для полного обеззолочения хлористого серебра и получения при его последующем восстановлении совершенно чистого серебра, заключающего не более следов золота,

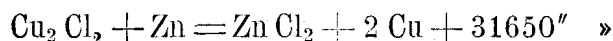
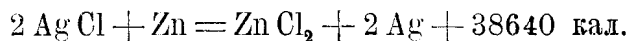
необходимо подвергнуть хлориды повторному обеззолочению помощью небольшой присадки соды по описанному выше способу. Содержание золота в серебре можно тогда понизить до 0,1—0,2 пробы (0,01—0,02%).

Восстановление серебра из хлоридов.

Обеззолоченные хлориды состоят, главным образом, из хлористого серебра, так как по процессу Miller'a обычно рафинируют сплавы, содержащие не менее 88—90% золота, не более 10—12% серебра и лигатуры; количество последней не превышает 1—2%.

Хлористое серебро отливают в плитки $12'' \times 10'' \times \frac{5}{8}''$, которые промывают в горячей воде для отделения хлоридов меди.

Плитки хлористого серебра устанавливают в вертикальном положении между пластинками металлического цинка размерами $14 \times 12 \times \frac{1}{2}''$ дм. так, что каждая пластинка хлористого серебра помещается между двумя цинковыми пластинками на расстоянии около $\frac{1}{4}$ дм. от последних. Плитки хлористого серебра и пластинки цинка приводят в металлический контакт помощью серебрянных лент. Всю систему, напоминающую собою электролитную установку, помещают в бак с разведенной соляной кислотой, к которой прибавлено немного хлористого цинка. Благодаря возникающему в системе гальваническому току хлористое серебро постепенно восстанавливается в губчатое, металлическое при чем плитки серебра сохраняют свою первоначальную форму, цинк же растворяется. Если в хлористом серебре осталась хлористая медь, то оба металла восстанавливаются одновременно и получается медистое серебро. Последнее по прекращении всякой реакции кипятят сначала в подкисленной воде, затем чистой, высушивают, сплавляют и отливают в штыки. При этой операции имеют место следующие реакции:



Реакции связаны с выделением значительного количества теплоты, отчего раствор нагревается, и подогрева раствора не требуется.

По теории на 100 в. ч. хлористого серебра требуется 22.81 в. ч. цинка, на практике расход цинка составляет 25% от веса хлористого серебра.

Вместо цинка на некоторых монетных дворах, напр., в Мельбурне и Оттаве пользуются листовым железом. Пластинки хлористого серебра устанавливают в контакте с железными пластинками в ванне с разбавленной соляной кислотой. Ванну нагревают паром. Хлористая медь растворяется и, придя в контакт с железом, восстанавливается им в цементную медь, которая садится на дно ванны, отчего восстановленное серебро получается в гораздо более чистом виде, чем при применении цинка и при переплавке не выделяет более ядовитых паров ($\text{Cu}_2 \text{ Cl}_2$).

Таков в общих чертах процесс Miller'a, дающий возможность доводить пробу рафинируемого золота до 990—995 и получать восстановленное серебро пробы 995—998.

Процесс нашел применение на монетных дворах в Сиднее, Мельбурне (Австралия), Претории (Трансвааль) и Оттаве (Канада) и постепенно в нем вводили те или иные усовершенствования.

Остается несколько подробнее остановиться на деталях процесса.

Источник хлора. До появления на рынке сжиженного хлора в стальных бомбах для хлорирования пользовались хлором, который добывали в особых приборах-генераторах из поваренной соли, соляной кислоты и перекиси марганца. Затем стали пользоваться хлором непосредственно из бомб с жидким хлором, что упростило и удешевило работу.

Так напр., на монетном дворе в Оттаве ⁸⁾ имеется следующая установка. Бомба, заключающая 100 кл. хлора под давлением 97 фунт. на кв. дм. (6,2 атмосферы), находится в особом помещении, сообщаемом, с одной стороны, с вытяжным каналом от горна, ведущим в конденсационную камеру, с другой стороны, с наружным воздухом посредством особой трубы. Хлор из бомбы подводится в тигель по цепи, состоящей из свинцовых и резиновых труб и стеклянных кранов. Для хлорирования требуется непрерывная и равномерная струя хлора под давлением 5—6 фунт на кв. дм. (25,7—31 см. Нг столба), что соответствует сопротивлению столба металла в тигле высотой 7 дм. Так как для хлора редукционного венгиля применять нельзя, то для достижения указанного условия применяется следующий регулятор давления. Бомба соединена со свинцовым сосудом, имеющим форму стеклянки Вульфа. В среднее горлышко до дна сосуда спущена стеклянная труба, которая вне сосуда соединяется со свинцовой. Последняя, в свою очередь, сообщается со свинцовым баллоном формы большой пипетки. Сосуд Вульфа вмещает достаточно воды для получения столба жидкости в 11 фут. высоты, что соответствует давлению в 5 фунт. на 1 кв. дм. Когда давление хлора превзойдет эту норму, вся вода из сосуда Вульфа напором газа перекачивается в свинцовую пипетку, благодаря чему избыток газа свободно удаляется в цепь и поступает в нее непрерывно под постоянным давлением равным 11 фут. водяного столба или 5 фунт. на 1 кв. дм.

Тигель. При всех установках для хлорирования золота пользуются шамотным тиглем, изнутри глазурированным бурой и перекрываемым во время работы крышкой. Крышка снабжается двумя отверстиями диаметром $\frac{3}{4}$ дм. каждое и со внутренней стороны вогнута в виде чашки. Для удобства, вместо круглого отверстия для хлор подводящей трубки, в крае тигельной крышки проделывается выемка, через которую можно спустить и извлечь из тигля трубку; это позволяет снимать крышку тигля, не удаляя трубки.

Одновременно хлорируют в одном тигле от 10 до 22 кл., в зависимости от чистоты сплава; в Претории при пробе золота 840 садка составляет 10 кл., в Сиднее при пробе золота 900—22 кл. Длина трубки для подведения хлора составляет 24 дм., внутренний диаметра от $\frac{1}{8}$ до $\frac{3}{16}$ дм. Количество плавленной буры, загружаемой в тигель, составляет около 90 гр. на 18 кл. сплава.

Продолжительность хлорирования для доведения золота до 995-ой пробы зависит от содержания в нем серебра и неблагородных металлов. При значительном содержании последних можно, форсируя подачу газа, сократить продолжительность операции.

Так, напр., в Сиднее хлорирование 18,6 кл. сплава, содержавшего 90% золота и 10% серебра (т. е. пробы 900), до пробы 995 требовало 1,5 часа времени. В Мельбурне хлорирование 20—22,3 кл. золота с 2% серебра и 0,5% неблагородных металлов (проба золота 975) до пробы 995 требовало 1,5 ч. времени, хлорирование того же количества золота с 3,5% серебра и 1,5% лигатуры, т. е., пробы 950 до пробы 995 требовало 2 часа времени.

В Оттаве хлорирование слитка весом 15,5 кл. с 16% серебра и 28% лигатуры (пробы 560) до пробы золота 995 продолжается семь часов.

Во всяком случае единственным критерием для определения конца операции должен служить цвет налета на куске чистой трубки, приведенной на несколько секунд в контакт с парами, выделяющимися из тигля. Налет должен быть желто-или красновато-бурым. Однако следует заметить, что распознавание конца операции по указанному признаку требует большого опыта и не во всех случаях этот критерий надежен. Цвет налета зависит от состава рафинируемого сплава. Если количество лигатуры в исходном сплаве незначительно и он состоит лишь из золота с 10—15% серебра, то под конец рафинирования получается ясный красновато-бурый налет. При большом количестве лигатуры в сплаве летучие хлориды неблагородных металлов, напр., меди,

растворившись в хлористом серебре, лишь медленно выделяются из него в течение всей операции, но пол конец процесса увлекаются непоглощающимся более хлором. Эти хлориды сильно маскируют цвет налета и затрудняют определение конца раффинирования. Так, Begeer ⁹⁾, введший хлорирование на монетном дворе в Претории, говорит, что ему никогда не удавалось распознавание конца операции по цвету налета.

При хлорировании высокопробного золота, содержащего около 90⁰/₀ золота и 10—12⁰/₀ серебра, образующиеся хлориды состоят, главным образом, из хлористого серебра с небольшой примесью хлористой меди.

Для обеззолочения хлористого серебра применяют соду в количестве 7—9⁰/₀ от его веса. Обыкновенно в один прием обрабатывают 7 кл. хлористого серебра.

Если брать менее 7⁰/₀ соды, то в хлористом серебре остается еще слишком много золота, при 9⁰/₀ соды получается слишком серебристое золото.

Так, при присадке 480 гр. соды на 6,9 кл. хлористого серебра или 7⁰/₀ соды было получено 900—990 гр. золота пробы 940—950; в серебре, восстановленном из хлористого серебра, оставалось от 1 до 2, а иногда и до 6 проб золота (0,1—0,6⁰/₀). При 540 гр. или 7,8⁰/₀ соды на 6,9 кл. хлористого серебра было получено 900—1050 гр. золота пробы 920—930; в восстановленном серебре заключались 0,5—1 проба золота (0,05—0,1⁰/₀).

При 600 гр. соды на 6,9 кл. хлористого серебра или 8,7⁰/₀ было получено 1050 гр. золота пробы 870—880; в восстановленном серебре заключалось 0,2—0,5 проб золота (0,02—0,05⁰/₀). Таким образом, наиболее подходящим количеством соды является 480—600 гр. на 6900 гр. хлористого серебра или от 7—9⁰/₀ от веса хлористого серебра. Для полного обеззолочения хлористого серебра следует повторить операцию восстановления последнего, для чего достаточно переплавка хлорида с 1¹/₂⁰/₀ соды.

Что касается применимости процесса Miller'a, то в техническом отношении он пригоден для раффинирования сплавов с любым содержанием золота, но в экономическом отношении при работах в большом масштабе процесс имеет преимущества для раффинирования лишь сравнительно высокопробного золота, заключающего не менее 850—880 проб золота и не более 120—150 проб серебра и неблагородных металлов. При низкопробном золоте процесс становится затяжным и более дорогим, так как производительность данной установки падает, непосредственный выход раффинированного золота уменьшается, потери золота возрастают и, таким образом, процесс Miller'a теряет свои главные преимущества перед обыкновенным серновокислотным способом.

Первое применение в большом масштабе процесса Miller'a нашел для раффинирования австралийского золота, как россыпного, так и от амальгамации. Это золото весьма высокопробно. Так, золото, подвергшееся раффинированию в Сиднее в 1895 году, содержало 832,1 пробы золота, 135,5 пробы серебра и лишь 32,4 пробы лигатуры. Средняя проба отраффинированного золота за период 1884—1895 г.г. составляла 995,9 проб золота и 4,1 пробы серебра. Выход раффинированного золота непосредственно после хлорирования составлял 98⁰/₀ и 2⁰/₀ золота переходили в хлористое серебро, из которого золото извлекалось при плавке с содой. Обеззолоченное и восстановленное серебро содержало 970 проб серебра и лишь следы до 0,2 проб золота, остальное—медь. Общая потеря золота при всем процессе составляла 0,11 до 0,19 на 1000 или 0,011 до 0,019⁰/₀, потеря серебра—(1895 г.)—4,25⁰/₀.

На монетном дворе в Мельбурне за период 1891—1895 г.г. раффинировали золото, имевшее следующий состав: золота—937,8, серебра 49,6 и лигатуры—12,7 проб. Средняя проба раффинированного золота за тот же период составляла 995,9 и общая потеря его 0,0170⁰/₀.

В 1904 году золото имело состав: золота 923, серебра 42,5 и лигатуры 34,5 проб. Золото доводилось до 994,9 пробы. В один прием в одном тигле хлорировали от 20,1 до 21,3 кл. золота. Сплавление длилось 1,5 часа, хлорирование до 995 пробы—2 часа. После этого тигель охлаждали на горновой доске в течение 7 минут, сливали в изложницы хлориды с бурой, тигель разбивали, конус золота переплавляли в защитном графитовом тигле и отливали в штыки. Сломанные тигли перемалывали в чилийской мельнице и отмытое из них золото присоединяли к раффированному в конце дневной работы. В день раффинировали 2790 кл. золота, содержащего 10% серебра. Хлориды, заключающие от 5 до 10% золота, сплавляли в графитовом тигле емкостью 93 кл. и обеззолочивание производили следующим образом. К расплавленным хлоридам присаживали 7% двууглекислой соды, не перемешивая с хлоридами. Так как одной присадкой соды не удавалось достигнуть достаточно полного отделения золота, то, не вынимая тигля из горна, производили вторую присадку соды. После этого тигель охлаждали до затвердения осажденного золотистого серебра, хлориды же выливали в изложницы. Золотистое серебро содержало 40—60% золота и подвергалось раффинированию. В этом серебре и очищенном золоте заключалось 99,95% от всего золота, пошедшего в работу, остальное золото оставалось на стенках тигля. Выход раффинированного золота непосредственно после хлорирования составлял 97,6%; количество золота, оставшегося в дважды обеззолоченном и восстановленном серебре, равнялось 0,005 до 0,01%. Плиты хлоридов, весом каждая 7,75 кл., состояли из хлористого серебра, меди (Cu_2Cl_2) и 7% хлористого натрия, получившегося от реакции хлористого серебра с содой. Каждая плита зашивалась в фланелевый мешок и кипятилась в воде в течение 4—5 дней. От действия воздуха и воды плиты покрывались зеленым осадком хлорной меди (Cu_2Cl_2) и оксихлорида меди ($\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{Cu}_2\text{Cl}_2$). При кипячении в воде образовывался раствор хлористого натрия, в котором означенные соединения меди довольно легко растворялись. Очищенные от большей части меди плиты устанавливались между железными пластинками толщиной в $\frac{1}{8}$ дм. на подобие электродов так, что они друг друга не касались, но соединялись металлическим проводником. Вся система погружалась в железный бак, наполненный водным раствором хлорного железа. Раствор нагревали острым паром. Восстановление хлористого серебра при этих условиях заканчивалось в 24 часа. Благодаря фланелевым мешкам медь восстанавливалась не в мешках, а вне их, не приставала к серебру и не загрязняла его. По окончании восстановления губчатое серебро промывалось в горячей воде и переплавлялось с 1—5% селитры. Серебро получалось пробы 990 и заключало не более 0,05—0,1 пробы золота.

На монетном дворе в Претории⁹⁾ в виду дороговизны кислоты был временно установлен процесс Miller'a. На монетный двор поступало золото трех сортов: от амальгамации, заключающее 840—910 проб золота и 50—110 проб серебра и от хлоринации—930 проб золота со следами серебра. Хлорировали лишь высокопробное золото от амальгамации и хлоринации. Салка в 10,3—12,4 кл. золота пробы 840—930 расплавлялась в круглом шамотном тигле Battersea, изнутри глазурированной бурой. Золото перекрывалось слоем буры в $\frac{1}{2}$ дм. и после хлорирования в течение 6 часов давало металл с содержанием 990 проб. По охлаждении тигля до замерзания золота, хлориды сливались в железные изложницы и затем переплавлялись с присадкой соды. Получавшееся золотистое серебро содержало лишь несколько проб золота и для разделения отсылалось в Англию. При двух горнах в месяц получали около 300 кл. раффинированного золота.

Еще с большим успехом хлорирование применялось для того, чтобы хрупкое монетное золото (пробы 916) сделать ковким. В один прием раффинировали 37,3 кл. Расплавленное золото перекрывали расплавленной бурой и хлорировали 15 минут, после чего отбиралась проба на испытание.

В заключение своего сообщения Вегеер говорит, что процесс Miller'a не пригоден для раффинирования низкопробного золота от цинкистого процесса по следующим причинам:

1. Значительное содержание серебра и неблагородных металлов обуславливает чересчур большую продолжительность хлорирования, что невыгодно и не практично.

2. Задолго до конца раффинирования, образующиеся в большом количестве хлориды неблагородных металлов разъедают и разрушают тигель.

В виду этого хлорированию следует подвергать лишь высокопробное золото, содержащее не более 11% серебра.

Точных данных о величине потерь золота и серебра Вегеер не сообщает, но ограничивается лишь указанием, что потери золота весьма малы, а серебра больше.

Таким образом, из предыдущего видно, что там, где был установлен процесс Miller'a, его применяли для раффинирования только высокопробного золота пробы не ниже 850.

С другой стороны, Pearson, описывая установку процесса Miller'a на монетном дворе в Оттаве (Канада), говорит, что процесс является наиболее подходящим для отделения от золота даже больших количеств серебра и неблагородных металлов. И действительно, в Оттаве раффинируют в один прием 15,5 кл. золота пробы 560, хотя хлорирование до 895 пробы длится семь часов. К сожалению, в моих руках не было оригинальной статьи Pearson'a, в кратком же реферате, опубликованном в журнале *Metallurg. Chemic. Eng.* за 1915 г. (vol. XIII, 508), нет указаний о величине потерь золота и серебра. В перечне приспособлений для процесса отмечена конденсационная камера. Это заставляет предполагать, что имеются потери золота через улетучивание благодаря большой продолжительности хлорирования, обусловленной низкопробностью сплава.

Количество золота, переходящего в хлориды при процессе Miller'a, зависит от пробы исходного золота. При хлорировании австралийского золота пробы 900 и выше, в хлориды переходит 2% золота, при более серебристом калифорнийском, по опытам Price'a, от 5 до 10%. После восстановления хлористого серебра цинком и растворения его в азотной кислоте золото остается в форме мелких хлопьев, а не округленных корольков, что по Miller'y имело бы место, если бы все золото было увлечено в верхний слой хлоридов лишь механически действием струи хлора. Это доказывает, что часть золота растворена в хлоридах в виде двойного хлорида с хлористым серебром. Последнее, будучи мало летучим, удерживает в растворе летучее хлорное золото и предотвращает потери последнего. Эти потери не превышают по данным работ в Сиднее и Мельбурне 0,01—0,02% золота. Кроме указанной выше, другими причинами, обуславливающими столь малые потери золота, являются следующие:

1. Хлориды, содержащие в растворе золото, в продолжение всего процесса перекрыты слоем буры, через которую пары хлоридов, в частности золота, не обладая достаточной упругостью, не в состоянии проникнуть.

2. Серебро и неблагородные металлы, как обладающие большим сродством к хлору, поглощают его и защищают золото от действия хлора.

3. Так как хлор проходит через слой золота в виде мелких пузырьков, то поверхность золота, подверженная действию хлора, весьма мала.

4. Из сплава свободный хлор начинает удаляться лишь под конец раффинирования, и золото в течение всей операции перекрыто слоем хлоридов и поверх них слоем расплавленной и довольно вязкой буры.

5. Процесс прекращают прежде, чем все серебро удаленно и в раффинированном золоте всегда остается не менее 5 проб серебра (0,5%). Трудно сказать, каковы были бы потери золота, если бы хлорирование довести до

полного удаления серебра; во всяком случае, при большой летучести хлорного золота эти потери были бы весьма велики, почему всюду на практике раффинирование ведут не выше пробы 990—995.

Все указанные обстоятельства делают понятным, почему при хлорировании золотосодержащих сплавов общие потери золота не превышают сотых долей процента и не достигают тех значительных величин, которых следовало бы ожидать на основании исследований Chisty и Rose о летучести золота в атмосфере хлора.

В металлургическую лабораторию периодически поступали предложения подвергнуть раффинированию низкопробное золото, содержащее не более 550—600 проб золота, около 100—200 проб серебра и 300—350 проб меди. Золото доставлялось в небольших количествах, от 1,5 до 2 кл., и требовалось доводить его пробу до 920—930. Применение для раффинирования этого золота кислотных и электролитного способов совершенно исключалось, как в виду отсутствия в лаборатории необходимых для этого приспособлений и материалов, так и в виду требования возможно быстрой, примерно через сутки, реализации золота в слитках определенной пробы. Поэтому решено было производить раффинирование по способу Miller'a, как требовавшему наиболее простой аппаратуры, незначительного расхода реактивов и легко осуществимому.

И действительно, для процесса необходимы лишь обыкновенный пробирный горн, тигли, огнеупорные трубки, бура, сода и хлор. Последний имелся в лаборатории в сжиженном виде в бомбах. Было прораффинировано около 20 слитков до различных проб, от 910 до 990. При этом при нескольких операциях были произведены термические измерения и полный учет золота с целью выяснения потерь последнего и некоторых деталей процесса¹⁾.

Как указано выше, процесс Miller'a нашел преимущественное применение для раффинирования лишь высокопробного золота и в литературе нет достаточных указаний о пригодности процесса для сильно медистого низкопробного золота, содержащего мало серебра и не менее 30% меди.

Поэтому опубликование полученных результатов и некоторых наблюдений представит, вероятно, интерес для лиц, занимающихся раффинированием золота. Для работы служила установка, изображенная на рис. 1. Золото сплавлялось в графитовом тигле Моргана марки 3 или 5. Тигель подбирался такой емкости, чтобы сплав занимал не более трети его объема, так как при хлорировании объем сплава сильно увеличивался. Тигель покрывался шамотной крышкой, в которой были высверлены два круглых отверстия диаметром 10—15 мм., одно—для введения трубки, другое для отвода паров. Тигель был установлен на шамотном поддоне на решетке самодувного горна, который отапливался коксом. Хлор отбирался из бомбы и для его подведения в тигель служила свинцовая трубка внутренним диаметром 8 мм., открывавшаяся в одно горлышко стеклянки Вульфа. В среднее горлышко до дна стеклянки была опущена стеклянная трубка внутренним диаметром 4 мм. и высотой 80 см., служившая манометром, из третьего горлышка стеклянки Вульфа газ отводился по стеклянной и далее по резиновой трубке, один конец которой соединялся с кварцевой трубкой внутренним диаметром 4 мм. и длиной 65 см. В стеклянке Вульфа находилась концентрированная серная кислота. Скорость струи хлора регулировалась простым выпускным вентилем у бомбы. Давление газа поддерживалось в 20—22 см. столба серной кислоты в манометрической трубке, что соответствовало 36,8—40,5 см. водяного столба и уравнивалось слоем металла в тигле высотой от 2¹/₂ до 3¹/₂ см.

¹⁾ Первые опыты хлорирования были произведены мною совместно с быв. препод. Ин-та В. А. Пазухиным. Эти опыты выяснили главные условия работы. К сожалению, вследствие некоторых неполадок в работе и крайней ее спешности не удалось произвести правильного опробования продуктов плавок, почему результаты этих первых ориентирующих операций не вошли в настоящую статью.

Порядок работ.

Поступавшее для рафинирования золото переплавлялось в графитовом тигле и перемешивалось угольной мешалкой. От жидкого сплава помощью графитовой пробирки отбиралась проба для анализа, сплав отливался в слиток, который точно взвешивался, после чего снова загружался в разогретый до красна тигель, на дне и стенках которого наплавлялась бура. Вся операция производилась в графитовом тигле, так как в лаборатории не имелось шамотного, который по своей форме и величине соответствовал бы графитовому, как защитному. Опыты хлорирования непосредственно в графитовом тигле показали, что применение последнего связано со следующими большими неудобствами. Процесс сильно замедляется, тигель довольно быстро и неравномерно разъедается, отчего стенки тигля приобретают неровную поверхность, что способствует прилипанию к ним корольков металла. Графит запутывается в хлоридах и сильно затрудняет их дальнейшую обработку. При последующем обеззолочении и обезсеребрении графит совершенно исключает возможность получения высокопробного золота и серебра, так как при осаждении содой, наряду с серебром, восстанавливается много меди, которая сильно разубоживает сплав. При этом протекают следующие реакции: $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{NaCl} + \text{CO}_2$; $\text{Cu}_2\text{O} + \text{C (графит)} = 2\text{Cu} + \text{CO}$.

Замена соды металлическим цинком не улучшает дела, т. к. цинк восстанавливает и Cu_2Cl_2 и AgCl . Электролитическое отделение серебра из хлоридов, содержащих графит, также сильно затрудняется. Отлитые из расплавленных хлоридов плитки весьма хрупки и в ванне быстро распадаются. Кроме того, графит заметно ослабляет действие тока и замедляет восстановление серебра. В виду этих обстоятельств для хлорирования следует пользоваться исключительно шамотными тиглями, глазурованными изнутри бурой.

Расплавленное золото покрывалось слоем буры толщиной 1—1½ см., для чего на 1,5 кл. сплава в тигель загружалось около 60—80 гр. плавленной буры. Тогда через отверстие в крышке тигля в сплав вводилась кварцевая трубка до соприкосновения со дном тигля. Нижняя часть трубки предварительно накаливалась до красна¹⁾. Одновременно начинался пуск хлора. С самого начала операции из тигля стали выделяться густые желтые пары, состоявшие, главным образом, из полухлористой меди. Постепенно выделение паров ослабевало, но не прекращалось в продолжение всей операции. Под конец рафинирования количество паров снова увеличивалось, они становились гуще и темнее и, наконец, переходили в языки темно-красного, сильно дымящегося пламени. В этот момент производилась следующая проба. Ущемленная в щипцах фарфоровая пластинка (крышка тигля) или трубка из белой глины вводилась на несколько секунд в выделявшиеся из тигля пары. На пластинке получался темно-бурый с красноватым оттенком налет, который по охлаждении пластинки переходил в фиолетовый цвета гвоздики. Этот налет начинал появляться довольно рано, когда проба сплава достигала 910—920, и, по мере повышения пробы золота, интенсивность окраски лишь усиливалась. Таким образом, цвет налета сам по себе не мог служить достаточно надежным критерием, ни для определения приблизительной пробы золота, ни для распознавания конца его рафинирования, т. е., момента, когда содержание золота в сплаве достигало пробы 990—995. Значительное количество меди в парах сильно изменяло цвет налета, сообщая ему различные оттенки, от коричневого до черного. Так как целью рафинирования было доведение золота до пробы 910—930, то в последствии лишь опытным путем был установлен минимум продолжительности хлорирования до требуемой пробы, и операция производилась по времени. При давлении хлора в 37—40

¹⁾ Кварцевые трубки быстро разрушаются, почему лучше пользоваться трубками из огнеупорной глины, но таковых в распоряжении автора не имелось.

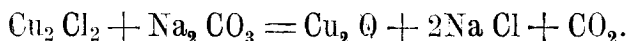
см. водяного столба хлорирование 400 гр. (1 фунта) сылава пробы 550—560 до золота 950—960 пробы требовало тридцати минут времени.

В виду отсутствия ясных признаков хлорировать до определенной пробы было невозможно и операция вначале заканчивалась при различных пробах золота, от 910 до 920, а затем лишь опытным путем была установлена продолжительность хлорирования до требуемой пробы.

По окончании операции трубка извлекалась из тигля и после этого прекращалась подача хлора. Тигель перекрывался новой и цельной крышкой, охлаждался на горновой доске до замерзания золота, что можно легко узнать нащупыванием дна тигля железной иглой (прутом). Сплав хлоридов над затвердевшим золотом остается долго совершенно жидким. Поэтому тигель можно охлаждать без опасения затвердения хлоридов до прекращения выделения крайне неприятных паров. Хлориды вместе с бурой выливались в чугунные плоские сковородки, где и замерзали в форме лепешек. Тигель с оставшимся в нем золотом снова вносился в горн, золото переплавлялось, выливалось в изложницу, очищалось в разведенной серной кислоте, взвешивалось и опробовалось. Хлориды загружались в тот же тигель и по расплавлению подвергались обеззолочению посредством безводной соды. Последнюю засыпали в тигель на хлориды в количестве половины от требуемого для полного обеззолочения хлоридов. Сода не перемешивалась с хлоридами, а проталкивалась помощью железной иглы через слой буры. После первой присадки соды тигель несколько перегревали и, примерно, через десять минут загружали остальную соду. Тогда тигель нагревали до полного расплавления его содержимого и, вынув тигель из горна, выливали в изложницу. На дне изложницы собирался слиток сильно медистого серебра, извлекавшего практически все золото из хлоридов. Этот слиток присаживали при раффинировании к следующей порции золота. Проще было бы произвести разделение Au, Ag и Cu помощью азотной кислоты, так как содержание золота в медистом серебре не превышало 20%, но это, помимо расхода кислоты, затянуло бы срок сдачи золота. Обеззолоченные хлориды не подвергались дальнейшей обработке, так как, кроме меди и хлористого натрия, они содержали слишком мало серебра. Для обеззолочения хлористого серебра, составляющего главную массу хлоридов, получаемых при раффинировании высокопробного золота, применяют от 7 до 9% соды от веса хлористого серебра; один грамм соды дает около двух граммов серебра. Но так как в нашем случае раффинировалось низкопробное золото, то хлориды состояли, главным образом, из хлористой меди с небольшим количеством хлористого серебра. Один грамм соды давал около 1 гр. медистого серебра, по реакции же:



1 гр. соды дает 2,7 гр. серебра. Ввиду преобладания в хлоридах хлористой меди большая часть соды расходовалась на перевод $\text{Cu}_2 \text{ Cl}_2$ в закись меди по реакции:



Закись меди, выделяясь из сплава, делала его крайне вязким, пенистым и тугоплавким, часть закиси меди действием углерода из стенок тигля восстанавливалась в металлическую медь. Последняя сплавлялась с серебром и делала его сильно медистым. Восстановление хлористого серебра до металлического и перевод хлористой меди в закись меди и далее—в металл,—все эти реакции шли параллельно, поэтому, чтобы не получать слишком медистого серебра, необходимо было заботиться о восстановлении лишь такого его количества, которое обеспечивало бы достаточно полное обеззолочение хлоридов.

Отраффинированное золото после опробования сплавлялось с рассчитанным количеством меди или золотистого серебра для получения требуемой пробы. В нижеследующем приведены примеры нескольких операций хлорирования.

Плавка № 47.

Продолжительность отдельных операций.

1. Сплавление золота, взятие пробы и отливка штыка	— час 30 мин.
2. Переплавка золота, присадка золотистого серебра от плавки № 46 и буры	— час. 30 мин.
3. Хлорирование	1 час. 42 мин.
4. Переплавка золота и обеззолочение хлоридов	1 час. — мин.
Общая продолжительность рафинирования	4 час. — мин.

Присажено 77,5 гр. золотистого серебра от плавки № 46 пробы 175,2.

На обеззолочение хлоридов употреблено 100 гр. соды.

Вес золота до переделки 1523 гр.

Вес „ после „ 1495,31 гр.

	Золото.	Серебро.	Медь.
Состав золота до хлорирования	550,2	126,2	326,6
„ „ после „	932,34	27,66	40,0

Выход золота:

Задано в плавку: 1495,31 гр. золота пробы	550,2 = 822,7 гр.
77,5 гр. золотистого серебра пробы	77,5 = 13,58 „
Итого чистого золота	836,28 „

Получено после хлорирования:

рафинированного золота 882,22 гр. пробы	932,34 = 822,54 гр.: чист. золота.
золотистого серебра 105 гр. „	82,8 8,64 „
Итого чистого золота 831,23 гр.	

Общий угар составляет $836,28 - 831,23 = 5,05$ гр. или $\frac{5,05}{836,28} 100 = 0,6\%$

Распределение золота:

перешло в рафинированное золото	98,35%
„ „ золотистое серебро	1,06%
„ „ угар	0,6%
	100,—

Плавка № 44.

Продолжительность отдельных операций:

1. Сплавление золота, взятие пробы и отливка штыка	— час. 30 мин.
2. Переплавка золота и присадка буры	— „ 25 „
3. Хлорирование	2 „ 40 „
4. Переплавка золота и обеззолочение хлоридов	— „ 45 „
Общая продолжительность рафинирования	4 „ 20 „

На обеззолочение хлоридов употреблено 95 гр. соды, которая присажена в два приема.

Вес золота до переделки	2121,3 гр.
„ „ после „	2100,0 „

	Золото.	Серебро.	Медь.
Состав золота до хлорирования	535,8	112,2	352
„ „ после „	962,3	не опред.	

Выход золота.

Задано в плавку: 2100 гр. золота пробы 535,8 = 1125 гр. чист. золота.

Получено после хлорирования:

1144 гр. золота пробы 962,3 =	1101 гр.
100 „ золотист. серебра пробы 194,3 =	19,43 гр.
Итого	1120,43 гр.

Общий угар составляет $1125 - 1120,48 = 4,57$ гр. золота или $\frac{4,57}{1125} \cdot 100 = 0,406\%$

Распределение золота:

Перешло в рафинированное золото	97,77%
„ „ золотистое серебро	1,83%
„ „ угар	0,406%
И т о г о	100,—

Плавка № 50.

Вес золота после переплавки—1580,7 гр.

	Золото.	Серебро.	Медь.
Состав золота до хлорирования	551,6	132,2	318,2
„ „ после „	971,3	—	—

Выход золота:

Задано в плавку золота 1580,7 гр. пробы	551,6=871,9 гр.
Присажено золотистого серебра 105 гр. пробы	82,8= 8,7 „
Итого чистого золота	880,6 „

• Получено после хлорирования:

880 гр. золота пробы	971,3=854,7 гр.
133,8 гр. золотистого серебра пробы	131,5= 17,6 „
Итого чистого золота	872,3 „

Общий угар золота=880,6—872,3=8,3 гр. или $\frac{8,3}{880,6} \cdot 100=0,943\%$.

Распределение золота:

Перешло в рафинированное золото	97,06%
„ „ золотистое серебро	2,00%
„ „ угар	0,94%
И т о г о	100,—

Плавка № 46.

Вес золота после переплавки—1698,5 гр.

	Золота.	Серебро.	Медь.
Состав золота до хлорирования	537,12	113,68	349,2
„ „ после „	968,8	—	—

Продолжительность хлорирования 2 ч. 40 м.

Выход золота.

	Чист. золота.
Задано в плавку золота 1698,5 гр. пробы	537,12=912,30
Присажено золотистого серебра 100 гр. пробы	194,3= 19,43
Итого чистого золота	931,73

Получено после хлорирования:

968,8 гр. золота пробы	968,8=900 гр.
151 гр. золотистого серебра пробы	175,2= 28,46 гр.
Итого чистого золота	926,46 гр.

Общий угар золота=931,73—926,46=5,27 гр. или $\frac{5,27}{931,73} \cdot 100=0,566\%$.

Распределение золота:

Перешло в рафинированное золото	96,6%
„ „ золотистое серебро	2,834%
„ „ угар	0,566%
И т о г о	100,—

Плавка № 0.

Вес золота после переплавки 1034 гр.

	Золото.	Серебро.	Медь.
Состав золота до хлорирования	586,4	132,4	281,2
„ „ после „	970,52	—	—

Продолжительность хлорирования 1 ч. 20 м.

Присажено при хлорировании 133 гр. золотистого серебра пробы 131,5.

На обеззолочение хлоридов употреблено 120 гр. соды.

Выход золота.

	чист. золота.
Задано в плавку 1034 гр. золота пробы	586,4 = 606,3 гр.
133 „ золотистого серебра	131,5 = 17,6 „
Итого чистого золота	623,9 гр.

Получено после хлорирования.

615,5 гр. золота пробы	970,52 = 597,4 гр.
120 гр. золотистого серебра пробы	174,5 = 20,04 „
Итого чистого золота	618,34 гр.

Общий угар золота $623,9 - 618,34 = 5,56$ гр. или $\frac{5,56}{623,9} \cdot 100 = 0,891\%$.

Распределение золота.

Перешло в рафинированное золото	95,76%
„ золотистое серебро	3,35 „
„ угар	0,891 „
И т о г о	100.

Плавка № 38.

Вес золота после переплавки—2185 гр.

	золото	серебро	медь
Состав золота до хлорирования	589,5	121,7	288,8
„ „ после „	964,4	—	—

Продолжительность хлорирования—3 часа.

Присажено при хлорировании 121 гр. золотистого серебра пробы 36,75

На обеззолочение хлоридов употреблено 80 гр. соды.

Выход золота.

	чист. золота.
Задано в плавку 2185 гр. золота пробы	589,5 = 1288 гр.
„ „ 121 гр. золотист. серебра пробы	36,75 = 4,5 „
Итого чистого золота	1292,5 гр.

Получено после хлорирования.

1317,3 гр. рафинированного золота пробы	964,4 = 1271 гр.
77,0 „ золотистого серебра пробы	247,0 = 19,02 „

Общий угар золота $1292,5 - 1290,02 = 2,48$ гр. или $\frac{2,48}{1292,5} \cdot 100 = 0,192\%$.

Распределение золота.

Перешло в рафинированное золото	98,35%
„ золотистое серебро	1,46%
„ угар	0,19%
И т о г о	100.—

Плавка № 41/42.

Вес золота после переплавки — 1433,3 гр. •

	золото	серебро	медь
Состав золота до хлорирования	616,08	267,81	116,12
„ „ после „	910,0	—	—

Выход золота:

	чист. золота.
Задано в плавку 1433,3 гр. золота пробы	616,08 = 881,82 гр.
Получено после хлорирования 962 гр. пробы	910,0 = 875,4 „
золотистого серебра 68 гр. пробы	52 = 3,5 „
в стружке от проб	2,0 „
Итого чистого золота	880,9 гр.

Общий угар золота = $881,82 - 880,9 = 0,9$ гр. или $\frac{0,9}{881,82} \cdot 100 = 0,104\%$.

Распределение золота.

Перешло в рафинированное золото	99,28%
„ золотистое серебро	0,62%
„ угар	0,104%
И т о г о	100. —

Плавка № 17.

Вес золота после переплавки — 1557,6 гр.

	золото	серебро	медь
Состав золота до хлорирования	561	344	95
„ „ после „	920	—	—

Обеззолочение хлоридов было произведено дважды, что дало два слитка серебра. Первый весом 113,5 гр. пробы 35 и второй весом 112,5 гр. пробы 3,81. Обеззолоченное хлористое серебро после полного восстановления содой дало 224 гр. серебра пробы 0,46.

Выход золота.

Задано в плавку 1557,6 гр. золота пробы 561 = 873,8 гр.

Получено после хлорирования:

943,8 гр. рафинированного золота пробы	920	= 868,3	„
113,5 „ золотистого серебра № 1 пробы	35	= 3,97	„
112,5 „ „ № 2 „	3,81	= 0,43	„
в 224 гр. серебра пробы 0,46 заключалось		0,103	„
Итого чистого золота		872,8	гр.

Общий угар золота = $873,8 - 872,8 = 1$ гр. или $\frac{1}{873,8} \cdot 100 = 0,1144\%$.

Распределение золота.

в рафинированном золоте	99,37%
„ золотистом серебре № 1	0,45%
„ „ „ № 2	0,0492%
„ восстановленном обеззолочен. серебре	0,0118%
„ угар	0,1144%
И т о г о	99,995%

Аналогичным образом было прорафинировано еще несколько сплавов высокопробного золота и в таблице II приведены результаты плавок, при которых по условиям работы удалось произвести необходимые анализы.

Т а б л и ц а II.
Результаты рафинирования хлором.

№ плавки	Состав сплава в тысячных до рафинирования.	Количество чистого золота в сплаве гр.	Проба рафинированного золота.	Количество чистого золота в рафинированном золоте гр.	Распределение золота в ‰		
					В рафинированном золоте.	В серебре, восстанов. из хлорид.	Общий угар.
47	Au 550,2 Ag 126,2 Cu 323,6	836,28	932,34	822,54	98,35	1,05	0,60
44	Au 535,8 Ag 112,2 Cu 352,0	1125	962,3	1101	97,77	1,73	0,406
38	Au 589,5 Ag 121,7 Cu 288,8	1292,5	964,4	1271	98,35	1,46	0,19
46	Au 537,12 Ag 113,68 Cu 349,20	931,73	968,8	900	96,6	2,834	0,566
50	Au 551,6 Ag 132,2 Cu 316,2	880,6	971,	854,7	97,06	2,0	0,94
0	Au 586,4 Ag 132,4 Cu 281,2	623,9	970,52	597,4	95,76	3,35	0,891
33a	Au 543, Ag 117,8 Cu 339,2	817,2	991,4	778	95,2	—	—
33b	Au 536,6 Ag 107,0 Cu 356,0	480,3	989,3	434,5	90,47	—	—
41/42	Au 616,68 Ag 267,80 Cu 116,12	881,82	910	875,4	99,28	0,62	0,104
17	Au 561 Ag 344 Cu 95	873,8	920	868,3	99,37	0,499	0,114

При процессе Miller'a наиболее интересным и важным являлось установление выхода высокопробного золота и его угара. В этом отношении исследованные сплавы можно разделить на две группы: первые восемь, в которых преобладала медь и последние два, в которых преобладало серебро.

Из данных для первой группы сплавов видно, что процентный выход высокопробного золота тем меньше, чем выше проба золота, до которой ведется хлорирование. Если хлорировать до 960 пробы, то выход высокопробного золота составляет около 98‰, при более высоких конечных пробах выход значительно меньше.

При хлорировании сплавов второй группы, т. е.: мало медистых непосредственный выход золота значительно больше и до пробы 920 составляет не менее 99%. К сожалению, в моем распоряжении не было больше аналогичных сплавов и трудно точно указать, каков был бы выход рафинированного золота, если бы хлорирование этих сплавов велось до тех же проб, как сплавов первой группы. По данным практики, при хлорировании серебристого золота (правда, с пробой золота не ниже 880—900) до пробы 995 в хлориды переходит около 2% золота. Из данных, приведенных в таблице, видно, что в хлориды переходит тем больше золота, чем выше конечная проба последнего, т. е., чем длительнее процесс. Это доказывает, что попутно с медью и серебром хлорируется также и золото, и хлорид последнего растворяется в хлористых меди и серебре.

Следующим весьма важным обстоятельством при процессе Miller'a являются потери золота. По данным практики при хлорировании сплавов, содержащих 880—900 проб золота и не более 100—120 проб серебра, до пробы 990—995 общие потери золота не превышают 0,01—0,02%. По нашим опытам при хлорировании низкопробного медистого золота потери последнего достигают значительно больших величин, если рафинировать даже не выше 900—960 проб. Потери золота можно разделить на механические и химические. Первые вызываются тем, что корольки золота прилипают к стенкам тигля. Эти потери не велики, и золото можно извлечь из использованных тиглей после их размола и промывки. Химические потери вызываются улетучиванием хлорного золота. Величина этих потерь зависит от состава сплава, температуры и продолжительности хлорирования. Чем больше в сплаве меди, тем продолжительнее операция, тем выше температура, развивающаяся от сгорания меди в хлористую медь, и длительнее период высоких температур. Все эти обстоятельства способствуют сильному испарению хлористой меди и увлечению ею золота, растворенного в хлоридах. Хлористая медь начинает улетучиваться уже при столь низкой температуре, как 340° ¹⁰), почему обильное выделение ее паров наблюдается с момента пуска хлора и продолжается в течение всей операции, усиливаясь по мере повышения температуры. Улетучивание золота доказывается появлением характерного фиолетового налета на холодных поверхностях, введенных в пары, выделяющиеся из тигля. Этот налет сильно маскируется осадком хлористой меди, но его можно уже заметить в довольно ранней стадии процесса, когда золото доведено до пробы 910—930. Поэтому появление характерного налета при хлорировании сильно медистого золота не может служить признаком конца рафинирования. При хлорировании серебристого высокопробного золота с малым содержанием меди имеют место другие явления. Здесь также образуется хлорное золото, но оно удерживается в растворе избытком мало летучего хлористого серебра и, кроме того, благодаря малому количеству серебра и малому тепловому эффекту его хлорирования, температура, развивающаяся при процессе, значительно ниже, чем при медистых сплавах. Потому и потери золота весьма малы. Лишь когда почти все серебро перешло в хлористое, поглощение хлора прекращается и последний, проникая через сплав хлоридов, увлекает с собою хлорное золото. Потери последнего через улетучивание быстро возрастают и могли бы достигнуть недопустимых пределов, если бы хлорирование не прекратили во время, а именно, когда не все еще серебро удалено. Вот почему, во избежание потерь золота, последнее доводят лишь до пробы 990—995, оставляя в нем еще около 5—10 проб (0,5—1%) серебра.

Таким образом, при хлорировании сплавов серебро защищает золото от улетучивания, а медь, благодаря сильной летучести своего хлорида, способствует этому.

Если требуется довести золото при рафинировании до 990—995 пробы, то и высокое содержание серебра в исходном сплаве является также нежела-

тельным, так как это затягивает процесс, отчего в хлористое серебро переходит слишком много золота и непосредственный выход металла понижается. Так, при раффинировании австралийского золота с 10—11% серебра в хлористое серебро переходит не более 2% от всего золота, при раффинировании сильно серебристого калифорнийского золота—от 5 до 10% последнего остается в хлористом серебре.

Все эти обстоятельства объясняют, почему процесс Miller'a нашел почти исключительное применение для раффинирования высокопробного золота с малым содержанием серебра и неблагородных металлов.

Что же касается низкопробных сплавов со значительным содержанием меди, то в отношении к ним, как в экономическом смысле (продолжительность, расход тиглей), так и с точки зрения потерь золота процесс весьма целесообразен и практичен лишь для частичного раффинирования, напр., до проб 920—950.

При работе в большом масштабе общие потери золота понижают тем, что периодически извлекают его, как из отработавших тиглей, так и из пыли и паров, для собирания и конденсации которых устанавливают пылеуловительные камеры. Но в малом лабораторном масштабе эти приемы трудно осуществить и, особенно, при периодической работе приходится мириться с потерями, во много раз превышающими заводские.

При двух плавках, №№ 47 и 50, были произведены измерения температур сплавов от момента пуска хлора до конца операции. Для этой цели через особое отверстие в крышке тигля в жидкий сплав был спущен пирометр Ле-Шателье в защитной кварцевой трубке, которая покоилась на дне тигля. Пирометр был соединен с милливольтметром Сименс-Гальске и через каждые пять минут производился отсчет его показаний. Одновременно отмечались моменты загрузки кокса, изменения давления хлора и характер выделявшихся из тигля паров.

Наблюдения температуры в зависимости от времени, материальный баланс плавки и детали опытов представлены на диаграммах 1 и 2.

Из диаграмм мы видим, что к моменту пуска хлора температура сплавов составляла 1100—1120°, т. е., сплавы были перегреты на 40—50° выше температуры плавления чистого золота (1064°). Как только был пущен хлор, температура сплавов стала быстро расти, благодаря сильно экзотермическим реакциям образования хлоридов меди и серебра. Для сплава № 42 температура достигла максимума в 1332° через 20 минут, для сплава № 50—1302° через 50 минут от начала операции. Таким образом, хлорирование меди и серебра перегревало сплавы почти на 240—270° выше температуры плавления золота.

Как известно, самодувный горн является одним из наименее совершенных плавильных приборов, как в смысле утилизации, так и сохранения теплоты, что исключает возможность поддерживать в горне более или менее постоянную температуру. Коэффициент использования теплоты в горне не превышает 2% и такие обстоятельства, как загрузка небольшого количества холодного кокса, незначительное изменение силы тяги, открывание горновой крышки—быстро и резко изменяют температуру в горне, что вызывает соответствующие изменения температуры в тигле. Этим обстоятельством и объясняется неправильный вид кривых температур, появление на них резких максимумов и столь же резких минимумов. Температура сплава в каждый данный момент зависит, как от температуры горнового пространства вне тигля, так и количества калорий, развивающихся в тигле при хлорировании компонентов сплава. Если исключить из кривых температур резкие максимумы и минимумы, то средняя температура сплава при плавке № 47 составляла 1270—1280°, при плавке № 50 1280—1290°, и эти температуры держались в продолжение большей части процесса. Таким образом, средние тем-

температуры при обоих плавках были почти одинаковы. Это обстоятельство указывает на то, что при обоих плавках имело место выгорание почти одинаковых количеств «топлива», каковым в сплавах были медь и серебро. По данным таблиц, помещенных на диаграммах, можно произвести нижеследующие подсчеты.

	Плавка № 47.	Плавка № 50.
Продолжительность хлорирования минут .	107	120
Выгорело всего серебра гр.	228,17	280,0
меди	451,52	499,8
Выгорало в минуту серебра гр.	$\frac{228,17}{107} = 2,13$	$\frac{280}{120} = 2,32$
меди „	$\frac{451,52}{107} = 4,22$	$\frac{499,8}{120} = 4,16$

Так как при образовании хлористой меди на 1 гр. меди выделяется 517,7 кал., при образовании хлористого серебра на 1 гр. серебра—272,0 кал., то общий приход тепла в минуту составлял при плавке:

$$\begin{aligned} \text{№ } 47 & \dots (517,7 \times 4,22) + (272 \times 2,13) = 2764,1 \text{ кал.} \\ \text{№ } 50 & \dots (517,7 \times 4,16) + (272 \times 2,33) = 2787,8 \text{ кал.} \end{aligned}$$

Сопоставление количеств теплоты, выделявшейся в единицу времени при плавках № 47 и 50, вполне подтверждает вывод, сделанный на основании температурных кривых обеих операций: почти одинаковые количества теплоты, развивавшейся при процессе, обусловили сходство кривых температур.

После появления густых желто-бурых паров температура сплавов при обоих плавках стала довольно быстро падать. К этому моменту большая часть меди и серебра выгорела и конец операции был близок. Но при плавке № 47 хлорирование было прекращено при более высокой температуре (1220°), чем при плавке № 50 (1180°). Вследствие этого в сплаве № 47 должно было остаться больше меди и серебра, чем в сплаве № 50. Приведенный на диаграммах анализ конечных сплавов подтверждает и этот вывод, который можно сделать на основании кривых температур.

Все эти обстоятельства показывают, что кривые температур являются для процесса хлорирования весьма характерными и наблюдение температур дает возможность контролировать процесс.

Понятно, кривые температур имели бы более правильный вид, если бы для нагревания тигля пользоваться газовым или электрическим горном. В таком случае температура среды, в которой нагревается тигель, была бы постоянной и не влияла бы на температуру сплава при его хлорировании.

В ы в о д ы.

1) Процесс Miller'a является весьма простым и удобным способом рафинирования низкопробных золотых сплавов со значительным содержанием меди, пригодным для работ в малом масштабе, при котором обычные способы рафинирования и аффинирования не применимы по причинам экономического и технического характера.

2) При процессе имеют место потери золота, вызываемые, главным образом, улетучиванием хлорного золота.

3) Потери от этой причины тем больше, чем ниже начальная проба сплава, чем больше в нем меди и чем выше его конечная проба.

4) С увеличением количества лигатуры возрастают продолжительность хлорирования, температура, развивающаяся при нем и образование летучих хлоридов, напр., хлористой меди, увлекающих с собой золото.

5) Поэтому, чтобы избежать значительных потерь золота в случае низкопробных и сильно медистых сплавов процесс Miller'a следует применять лишь для частичного раффинирования последних, примерно до пробы 920—930.

6) Выход раффинированного золота обратно пропорционален содержанию серебра и лигатуры в исходном сплаве. При раффинировании до пробы 920—930 в хлориды переходит не более 2% золота.

7) При хлорировании указанных выше сплавов температура достигает 1330°.

8) Хлорирование следует производить в шамотном тигле, изнутри глазурированном бурой, и помещенном во внешний графитовый тигель, как защитный. Графитовый тигель замедляет операцию и вызывает большие затруднения при обессеребрении и обеззолочении хлоридов. Для подведения хлора более удобными являются трубки из огнеупорной глины, как более устойчивые, а не кварцевые, которые довольно быстро разрушаются.

Л и т е р а т у р а.

1. Rose. The Metallurgy of Gold, V Edition, 389.
E. Kern. Metallurgical Chemical Eng. vol. IX, 1911, 343.
Titus Ulke. Mineral Industry, vol. IV, 1895, 343.
2. Rose Trans. Inst. Min. Met. (London), vol. XXIV, 1915, p. XXXV.
3. I. Richards. Metallurgische Berechnungen, 21.
М. Павлов. Журн. Русс. Metallург. О-ва 1911, № 4, 434.
4. См. № 1—стр. 22.
5. Christy. Trans. Amer. Inst. Min. Eng. Vol. XVII, 1889, 19.
6. См. № 1 стр. 407.
J. Percy. Die Metallurgie des Silbers und Goldes.
7. Christy см. № 5 стр. 32.
8. R. Pearson. July Bull. of the Canadian Mining Institute, реферат: Metallurg. Chem. Eng. Vol. XIII, 1915, 508.
9. B. Begeer. The Metallurgy of Gold on the Rand, p. 113.
10. Kothny. Oester. Berg. u. Hüttenmänn. Jahrb. LVIII, 1910, 141.

Рис. 1.

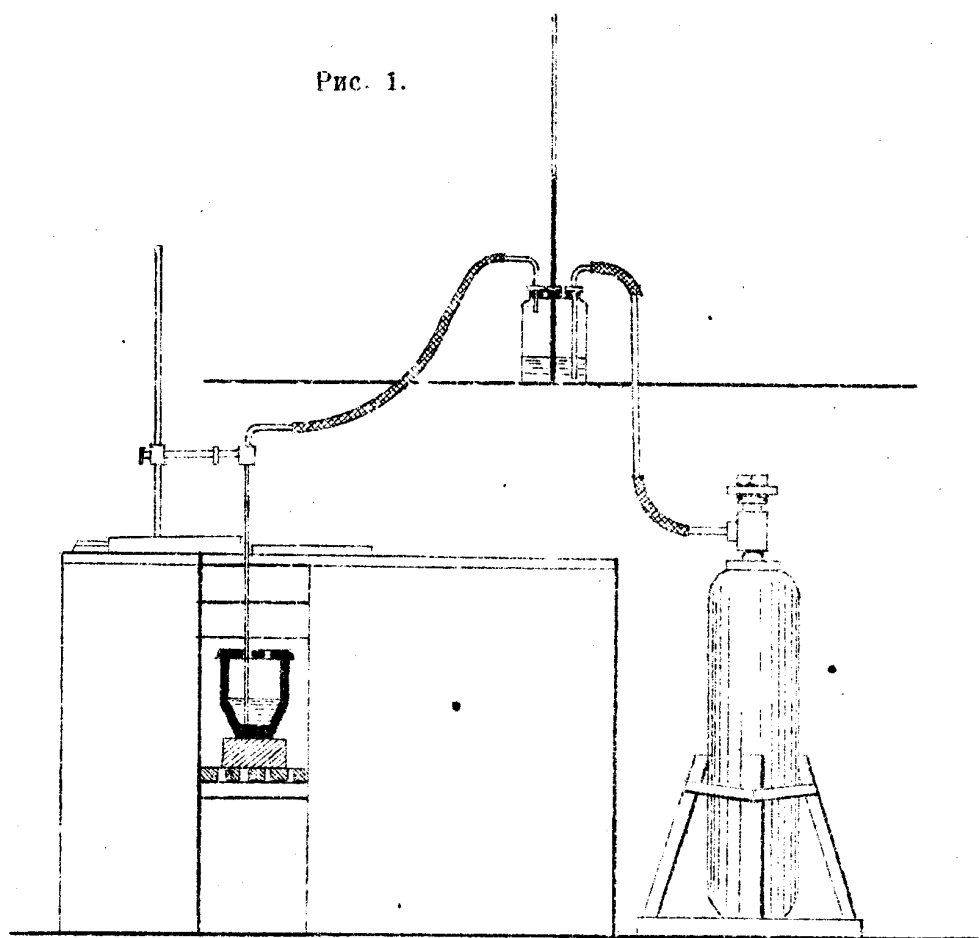
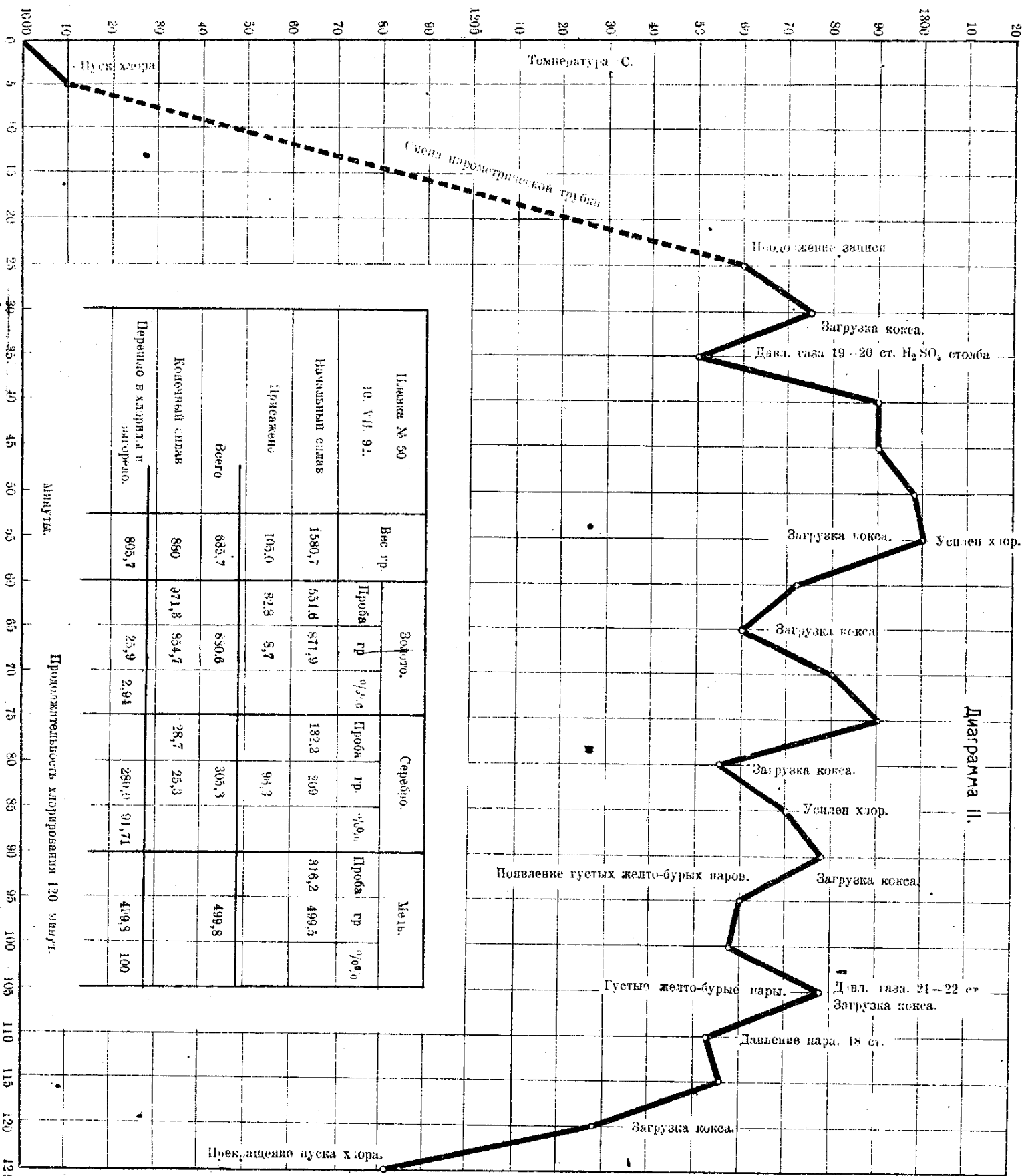


Диаграмма II.

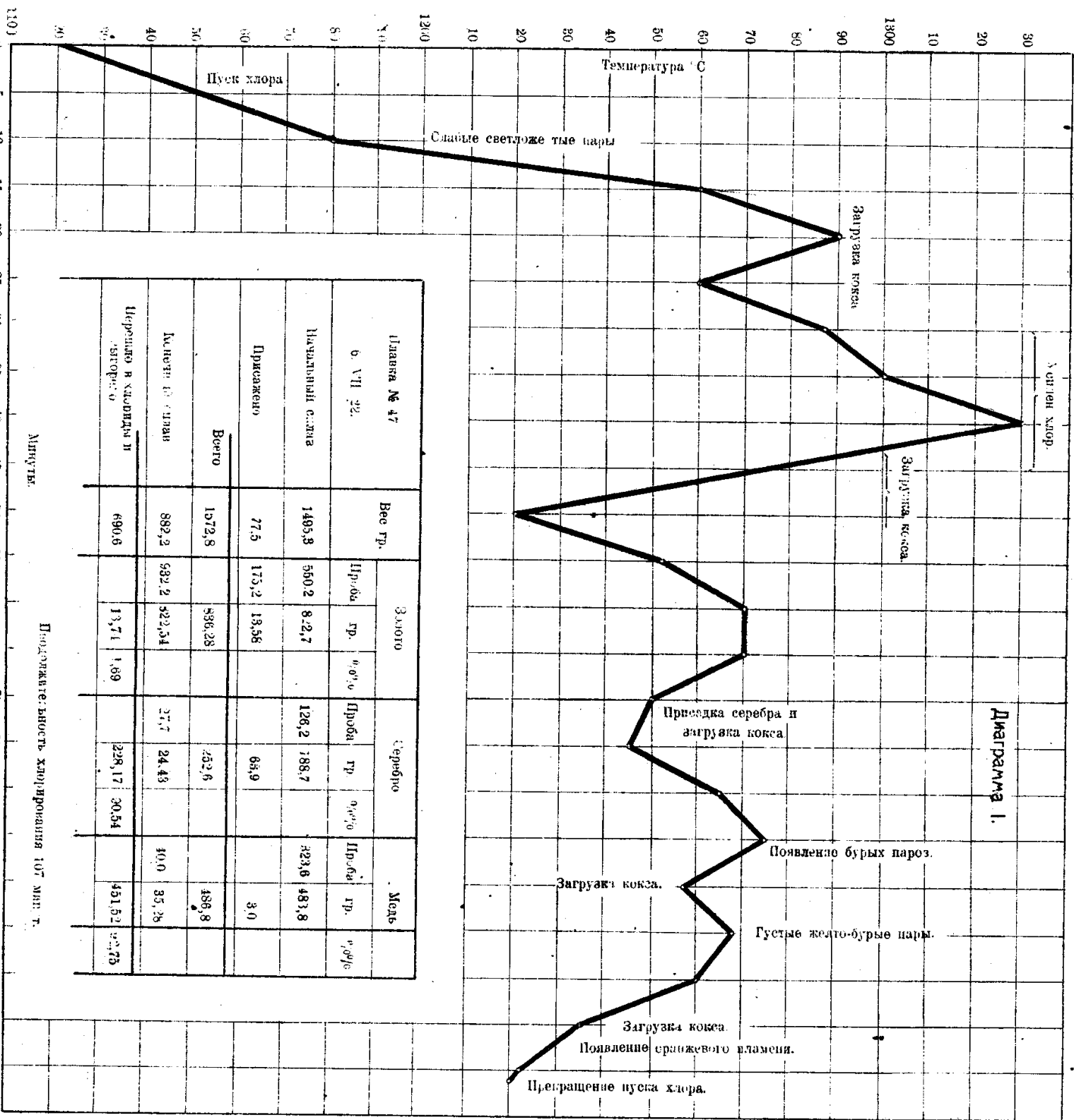


Пробка № 50 10. VII. 92.	Вес гр.	Золото.		Серебро.		Мель.	
		Пробка гр.	%	Пробка гр.	%	Пробка гр.	%
Начальный слиток	1580,7	551,6	871,9	182,2	209	816,2	499,3
Потрачено	105,0	82,8	5,7		96,3		
Всего	685,7		830,6		305,3		499,8
Конечный слиток	880	371,3	854,7	28,7	25,3		
Перешло в хлорид и выгорело.	805,7	25,9	2,91	280,0	91,71	479,3	100

Минуты.

Продолжительность хлорирования 120 минут.

Диаграмма 1.



Плавка № 47	Вес гр.	Золото		Серебро		Медь	
		Проба	гр. ‰	Проба	гр. ‰	Проба	гр. ‰
Начальный состав	1405,3	560,2	8,2,7	126,2	188,7	323,6	483,8
Присажено	77,5	175,2	13,56	68,9		3,0	
Всего	1572,8		586,28	252,6		486,8	
Кислоты в плавке	882,2	532,2	322,34	27,7	24,43	10,0	35,26
Черного в хлориды и угорого	690,6		13,71	1,89	228,17	30,54	451,52
							22,75