



Dušan Oráč, Jakub Klimko, Pavol Liptai

Ušľachtilé kovy

Košice 2021

Technická univerzita v Košiciach
Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie
Ústav recyklačných technológií

Ušľachtilé kovy

Dušan Oráč, Jakub Klimko, Pavol Liptai

Košice 2021

© 2021, doc. Ing. Dušan Oráč, PhD.
Ing. Jakub Klimko, PhD.
doc. Ing. Pavol Liptai, PhD.

Názov:	Ušľachtilé kovy
Druh publikácie:	Učebnica
Autori:	doc. Ing. Dušan Oráč, PhD. Ing. Jakub Klimko, PhD. doc. Ing. Pavol Liptai, PhD.
Recenzenti:	doc. Ing. Magdaléna Štofková, CSc. doc. Dr. Ing. Milan Škrobán, CSc.
Rok:	2021
Počet strán:	248
Náklad:	150 ks
Počet AH:	10
Vydavateľ:	Technická univerzita v Košiciach
Vydanie:	prvé
ISBN 978-80-553-3971-9	

OBSAH

PREDSLOV	1
ÚVOD	2
1. ZLATO A STRIEBRO	4
1.1 Vlastnosti	6
1.1.1 Zlato	6
1.1.2 Striebro	12
1.2 Ťažba, použitie a cena	15
1.2.1 Zlato	15
1.2.2 Striebro	23
1.3 Suroviny a minerály	27
1.3.1 Zlato	27
1.3.2 Striebro	32
1.4 Úprava rúd.....	35
1.4.1 Drvenie a mletie.....	35
1.4.2 Rozdružovanie	38
1.4.2.1 Zariadenia s využitím gravitačných síl	40
1.4.2.2 Zariadenia s využitím odstredivých síl	46
1.5 Flotácia zlata.....	51
1.5.1 Vplyv podmienok na flotáciu zlata	52
1.5.1.1 Oxidačno–redukčný potenciál	53
1.5.1.2 Plyny a vplyv oxidácie na flotáciu	55
1.5.1.3 Vplyv pH	56
1.5.1.4 Vplyv veľkosti a tvaru častíc	57
1.5.2 Reagencie používané pri flotácii zlata.....	58
1.5.2.1 Zberače	58

1.5.2.2	<i>Peniče</i>	60
1.5.2.3	<i>Aktivátory</i>	60
1.5.2.4	<i>Depresory</i>	61
1.6	Historické spôsoby získavania zlata a striebra	62
1.6.1	<i>Ryžovanie</i>	62
1.6.2	<i>Amalgamácia</i>	63
1.6.3	<i>Plattner proces</i>	70
1.6.4	<i>Kupelácia</i>	73
1.6.5	<i>Pattinsonov proces</i>	75
1.6.6	<i>Ďalšie procesy</i>	76
1.7	Hydrometalurgické technológie spracovania	
	surovín ušľachtilých kovov	78
1.7.1	<i>Lúhovanie v kyanidoch</i>	78
1.7.1.1	<i>Termodynamické podmienky</i>	78
1.7.1.2	<i>Kinetika procesu</i>	82
1.7.2	<i>Alternatívne lúhovacie činidlá</i>	93
1.7.2.1	<i>Lúhovanie v tiomočovine</i>	94
1.7.2.2	<i>Lúhovanie v tiokyanáte</i>	98
1.7.2.3	<i>Lúhovanie v tiosírane</i>	101
1.7.2.4	<i>Lúhovanie halogenidmi</i>	105
1.7.3	<i>Získavanie zlata a striebra z roztokov</i>	112
1.7.3.1	<i>Roztoky kyanidov</i>	112
1.7.3.2	<i>Roztoky tiomočoviny</i>	120
1.7.3.3	<i>Roztoky tiosíranov</i>	123
1.7.3.4	<i>Roztoky halogenidov</i>	128
1.7.4	<i>Možnosti regenerácie a zneškodnenia</i>	
	<i>kyanidových roztokov</i>	131
1.7.4.1	<i>Iónová výmena</i>	133
1.7.4.2	<i>Elektrolýza</i>	134
1.7.4.3	<i>Hydrolýza</i>	135

1.7.4.4	<i>Membránové procesy</i>	136
1.7.4.5	<i>Proces Mills–Crowe</i>	137
1.7.4.6	<i>Prídavok iónov kovov</i>	138
1.7.4.7	<i>Procesy oxidácie</i>	139
1.8	Tavenie a rafinácia	145
1.8.1	Tavenie	145
1.8.1.1	<i>Tavenie s troskotvornými prísadami</i>	145
1.8.1.2	<i>Tavenie s olovom a troskotvornými prísadami – Tavenier proces</i>	150
1.8.2	Rafinácia	150
1.8.2.1	<i>Pyrometalurgická rafinácia – Miller proces</i>	151
1.8.2.2	<i>Parkesovanie</i>	153
1.8.2.3	<i>Elektrolytická rafinácia</i>	155
2.	KOVY PLATINOVEJ SKUPINY	165
2.1	Vlastnosti	166
2.1.1	Platina	167
2.1.2	Paládium	170
2.1.3	Irídium	172
2.1.4	Ródium	172
2.1.5	Osmium	173
2.1.6	Ruténium	174
2.2	Ťažba, použitie a cena	176
2.2.1	Ťažba surovín kovov platinovej skupiny	176
2.2.2	Použitie kovov platinovej skupiny	179
2.2.2.1	<i>Použitie platiny</i>	180
2.2.2.2	<i>Použitie paládia</i>	181
2.2.2.3	<i>Použitie ródia</i>	181
2.2.2.4	<i>Použitie irídia</i>	182

2.2.2.5 Použitie ruténia.....	183
2.2.2.6 Použitie osmia.....	184
2.2.3 Ceny kovov platinovej skupiny	184
2.3 Suroviny a minerály	188
2.4 Spôsoby získavania kovov platinovej skupiny	190
2.4.1 Získanie koncentrátov kovov platinovej skupiny	190
2.4.2 Spôsoby vylučovania kovov platinovej skupiny z roztokov.....	191
2.4.3 Všeobecný postup získavania kovov	193
2.4.4 Technológie získavania kovov platinovej skupiny v praxi.....	197
2.4.4.1 <i>Sibanye–Stillwater, Marikana, Juhoafrická republika</i>	198
2.4.4.2 <i>Krastsvetmet, Krasnojarsk, Rusko</i>	203
2.4.4.3 <i>Procesy Johnson Matthey/Anglo American Platinum</i>	207
2.4.4.4 <i>Vale Acton, Anglicko</i>	211
2.4.4.5 <i>Impala Platinum, Springs, Juhoafrická republika</i>	214
Rozdelenie neželezných kovov.....	231
Príslovia a výroky o zlate a striebre	236
Báseň Ušľachtilé kovy	241

PREDSLOV

Učebnica *Ušľachtilé kovy* je určená pre študentov inžinierskeho štúdia v študijnom odbore *Získavanie a spracovanie zemských zdrojov*. Táto publikácia vznikla pre potreby predmetu Ušľachtilé a vzácne kovy a zároveň môže slúžiť ako zdroj informácií pre odbornú verejnosť.

Publikácia je rozdelená do dvoch hlavných celkov. Prvá časť sa zaoberá zlatom a striebrom a druhá je venovaná kovom platinovej skupiny. Na začiatku tematického celku sú uvedené základné informácie o jednotlivých kovoch, ich vlastnosti, minerály, súčasnú ťažbu, použitie a vývoj ceny. V prípade zlata a striebra, sú uvedené aj historické metódy ich získavania ako príklad technológií, ktoré sa používali v minulosti. Hlavnú časť každého celku tvoria technologické postupy získavania kovov.

Získavanie zlata a striebra je popísané prostredníctvom lúhovania v kyanidových roztokoch a taktiež aj s využitím lúhovania v alternatívnych činidlách. Samostatnú kapitolu tvoria možnosti regenerácie a zneškodnenia kyanidových roztokov, pretože tie predstavujú najväčšie environmentálne riziko.

Vývoj výroby kovov platinovej skupiny prešiel viacerými inováciami. Okrem klasického postupu zrážania zlúčenín kovov z roztokov sú preto uvedené aj metódy využitia kvapalinovej extrakcie a iónovej výmeny. Tieto procesy sú popísané na príkladoch konkrétnych spoločností, ktoré vyrábajú kovy platinovej skupiny.

Táto práca vznikla v rámci riešenia grantu VEGA MŠ SR 1/0556/20 a za jeho finančnej podpory. Táto práca vznikla v rámci riešenia projektu UNIVNET (Univerzitná a priemyselná výskumno–edukačná platforma recyklujúcej spoločnosti) a za jeho finančnej podpory. Táto publikácia vznikla za finančnej podpory Fondu R. Kammela, n.f. Publikácia tiež vznikla v spolupráci so Slovenskou železnou cestou a Združením baníckych spolkov a cechov Slovenska.

Košice, október 2021

Autori

ÚVOD

Skupinu ušľachtilých kovov tvoria zlato, striebro, platina a skupina platinových kovov – paládium, irídium, ródium, osmium a ruténium. Ich malý obsah v zemskej kôre a veľké náklady na ich získavanie boli vždy príčinou ich vysokej ceny a donedávna boli spájané spoločným názvom „drahé“ kovy. V súčasnosti sa toto označenie už nepoužíva, pretože niektoré kovy majú už vyššiu cenu.

Dnes mnohé kovy, predovšetkým zo skupiny vzácnych zemín, ďaleko prevyšujú výrobnou cenou ušľachtilé kovy. Preto súčasný názov „ušľachtilé“ kovy je založený na spoločných fyzikálno–chemických vlastnostiach celej skupiny, medzi ktoré patrí predovšetkým vysoká chemická stálosť. Chemickou stálosťou je daný aj celý rad oblastí použitia ušľachtilých kovov, z ktorých na prvom mieste možno hovoriť o funkcii menových ekvivalentov v tovarovej výrobe, miery stálosti a funkcií peňazí. Dnes k menovaným oblastiam použitia pristupujú ďalšie a význam ušľachtilých kovov v národnom hospodárstve stále rastie. Na základe tejto skutočnosti rastie aj sústavný záujem o zdokonaľovanie procesov získavania ušľachtilých kovov zo všetkých dostupných surovinových zdrojov.

Ušľachtilé kovy sa zaraďujú do dvoch skupín periodickej tabuľky prvkov. Dve triády platinových kovov sú:

- 1) ruténium, ródium a paládium,
- 2) osmium, irídium a platina.

Kovy platinovej skupiny (KPS) sa nachádzajú v VIII. B skupine periodickej tabuľky prvkov spolu so železom, kobaltom a niklom. Zlato a striebro sú spolu s meďou v I. B skupine. Pre túto skupinu je charakteristický oxid typu R_2O . Možno povedať, že obzvlášť soli striebra a medi sú v mnohom veľmi zhodné. Chloridy sú vo vode nerozpustné, kovy ľahko tvoria zlúčeniny s amoniakom, lúhujú sa v ňom, ako aj v koncentrovanej kyseline chlorovodíkovej a v alkalických kyanidoch.

Vyššie halogenidy ušľachtilých kovov ľahko strácajú časť základnej zložky a prechádzajú na nižšiu formu, napr.:



Platina odštepjuje v halogenidoch základnú zložku postupne: $\text{PtX}_4 \rightarrow \text{PtX}_3 \rightarrow \text{PtX}_2 \rightarrow \text{PtX} \rightarrow \text{Pt}$.

Osmium, irídium, platina a zlato majú vysoké merné hmotnosti a tvoria amfotérne oxidy. Hydráty vyšších oxidov zlata, platiny a irídia, a tak isto aj hydrát oxidu zlatného, majú amfotérne vlastnosti. Zlato, striebro aj meď tvoria zlúčeniny jednomocného kovu typu RX . Touto vlastnosťou sa striebro a zlato odlišujú od ostatných ušľachtilých kovov. Na druhej strane majú všetky ušľachtilé kovy celý rad spoločných vlastností, tvoria napr. komplexné zlúčeniny. Atómový objem ušľachtilých kovov je pomerne malý a blíži sa minimálnej hodnote atómových objemov. Táto vlastnosť ušľachtilých kovov je v súlade s ich chemickou pasivitou. Ušľachtilé kovy, okrem ruténia a osmia, kryštalizujú v kubickej sústave. Rudy a minerály ušľachtilých kovov sú komplexné. Spolu s ušľachtilými kovmi obsahujú celý rad ťažkých neželezných kovov a okrem toho aj rôzne vzácne kovy ako selén, telúr a podobne.

Ušľachtilé kovy sa získavajú z primárnych surovín buď spracovaním koncentrátov hydrometalurgickými postupmi alebo ako vedľajší produkt pri výrobe ťažkých neželezných kovov. Metódy, ktorými sa vyrábajú ušľachtilé kovy sú veľmi rôzne. Pri výrobe ušľachtilých kovov prevláda hydrometalurgický spôsob, pričom tavenie a rafinácia sa realizuje pyrometalurgickou cestou. V prípade zlata a striebra, na získanie kovov s vysokou čistotou sa využíva elektrolytická rafinácia. Zavádzaním intenzifikačných procesov sa v posledných desaťročiach uplatňujú pri získavaní kovov platinovej skupiny metódy kvapalinovej extrakcie a iónovej výmeny, ktorými je možné selektívne získavať kovy z roztokov.



© 2021, doc. Ing. Dušan Oráč, PhD., Ing. Jakub Klimko, PhD.,
doc. Ing. Pavol Liptai, PhD.

Ušľachtilé kovy

AUTORI: Oráč Dušan, Klimko Jakub, Liptai Pavol

VYDAVATEĽ: Technická univerzita v Košiciach

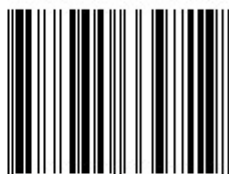
ROK: 2021

VYDANIE: prvé

NÁKLAD: 150 ks

ROZSAH: 248 strán

ISBN 978-80-553-3971-9



9 788055 339719