



МИННО-ГЕОЛОЖКИ УНИВЕРСИТЕТ "СВ. ИВАН РИЛСКИ"
МИННОТЕХНОЛОГИЧЕН ФАКУЛТЕТ
КАТЕДРА „ОБОГАТЯВАНЕ И РЕЦИКЛИРАНЕ НА СУРОВИНИ“

Ас. маг. инж. Теодора Маврова Янкова

**ДОИЗВЛИЧАНЕ НА ЦВЕТНИ И БЛАГОРОДНИ МЕТАЛИ ОТ
МЕТАЛУРГИЧНИ МЕЖДИННИ ПРОДУКТИ**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация за присъждане на образователна и научна степен „Доктор”,
Професионално направление 5.8. Проучване, добив и обработка на полезните
изкопаеми, Научна специалност „Обогатяване и рециклиране на суровини”

Научен ръководител: доц. д-р инж. Ирена Григорова

Рецензенти: Проф. д-р Георги Стоянов Клисуранов
Доц. д-р инж. Димитър Янков Мочев

София, 2018

Дисертационният труд се състои от въведение, шест части (десет глави), обхващащи: литературен обзор, цели и задачи на дисертационния труд, материали и методология на изследването, характеристика на цинковия кек, експериментални резултати, обобщени изводи и заключение, научно-приложни приноси, списък на фигури, таблици и литературни източници, списък с публикациите по темата на дисертацията. Дисертационният труд включва и 4 приложения.

Пълният обем на дисертацията е 116 страници в VI части, X глави, 29 фигури в основната част на труда, 26 таблици, четири приложения с включени 55 фигури. Библиографията съдържа 189 заглавия (40 на кирилица, 144 литературни източници на латиница и 5 електронни източници). Списъкът на авторските публикации по дисертационния труд включва 4 заглавия.

Дисертационният труд е обсъден и насочен за защита от разширен катедрен съвет на катедра „Обогатяване и рециклиране на суровини“, Минно-геоложки университет „Св. Иван Рилски“ – София.

Фигурите и таблиците в текста на автореферата следват оригиналната номерация от текста на дисертацията.

Публичната защита на дисертационния труд ще се състои на открито заседание пред Научно жури, назначено от Ректора на МГУ „Св. Иван Рилски“ на 10.07.2018 г. от 15:00 часа в зала № 138 „Каолин“, Миннотехнологичен факултет, МГУ „Св. Иван Рилски“, гр. София на заседание на научното жури в състав:

1. Доц. дтн инж. Ирена Любенова Григорова - МГУ „Св. Иван Рилски“, катедра „Обогатяване и рециклиране на суровини“
2. Доц. д-р инж. Димитър Янков Мочев - МГУ „Св. Иван Рилски“, катедра „Обогатяване и рециклиране на суровини“
3. Проф. дтн Методи Стоянов Методиев - експерт, външен член
4. Проф. дтн Георги Стоянов Клисуранов – експерт, външен член
5. Доц. д-р Георги Петров Меразчиев - експерт, външен член

Резервни членове:

1. Проф. д-р инж. Иван Михайлов Нишков – МГУ „Св. Иван Рилски“, катедра „Обогатяване и рециклиране на суровини“
2. Проф. дтн Щилияна Димитрова Джендова, експерт, външен член

Рецензенти:

1. Доц. д-р инж. Димитър Янков Мочев - МГУ „Св. Иван Рилски“, катедра „Обогатяване и рециклиране на суровини“
2. Проф. дтн Георги Стоянов Клисуранов – експерт, външен член

Автор: Ас. маг. инж. Теодора Маврова Янкова

Заглавие: Доизвличане на цветни и благородни метали от металургични междинни продукти

Научен ръководител: Доц. дтн инж. Ирена Любенова Григорова

Материалите във връзка с предстоящата защита са на разположение на заинтересованите лица в сектор „Следдипломна квалификация“, МГУ „Св. Иван Рилски“.

Печат: Издателска къща „Св. Иван Рилски“ – НИС – МГУ.

Съдържание на автореферата на дисертационния труд:	Стр.
I. Въведение и обща характеристика на дисертационния труд	3
II. Анализ на състоянието на проблема. Изводи от литературния обзор	5
III. Цел и задачи на дисертационния труд	6
IV. Методология на изследването	6
IV.1. Материали и методи	6
V. Характеристика на цинковия кек	9
V. 1. Определяне на относителната плътност на цинков кек	9
V.2. Химичен анализ	9
V.3. Зърнометричен анализ	9
V.4. Минераложка характеристика на цинковия кек	10
V.4.1. Микроскопски изследвания в отразена светлина и количествени рентгеноспектрални микроанализи	10
V. 4. 2. Електронно-микроскопски изследвания на гуингит ($\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	11
V. 4. 3. Рентгеноструктурни дифрактометрични анализи на цинков кек	11
VI. Експериментални изследвания	12
VI.1. Лабораторни изследвания за извличане на водоразтворимия цинк	12
VI.1.1. Използвани реагенти. Методика на изследването. Резултати	12
VI.2. Лабораторни изследвания за безцианидно (тиокарбамидно и тиосулфатно) излужване на сребро от цинков кек	13
VI.2.1. Тиюкарбамидно излужване. Използвани реагенти. Методика на изследването. Резултати	13
VI.2.2. Тиосулфатно излужване	15
VI.2.2.1. Тиосулфатно излужване с използване на амониев тиосулфат, амоняк и меден сулфат пентахидрат	15
VI.2.2.2. Тиосулфатно излужване с използване на натриев тиосулфат и амониев сулфат	16
VI.2.2.3. Резултати	16
VI.3. Лабораторни експерименти за оптимизиране на тиюкарбамидното излужване на сребро от цинков кек	18
VI.3.1. Използвани реагенти. Методика на изследването	18
VI.3.2. Изследване влиянието на температурата. Резултати	18
VI.3.4. Изследване влиянието на реагенти с индустриално качество. Резултати	19
VI.4. Извличане на сребро от кисел разтвор на тиюкарбамид и получаване на междинен сребърен продукт	20
VI.4.1. Използвани реагенти. Методика на изследването. Резултати	20
VI.5. Лабораторни експерименти за оптимизиране цементацията на сребро от киселинен разтвор на тиюкарбамид	22
VI.5.1. Използвани реагенти. Методика на изследването	22
VI.5.2. Изследване влиянието на времето на агитация и концентрацията на сребро в разтвора. Резултати	23
VI.5.3. Изследване влиянието на качеството на използвания железен прах. Резултати	24
VII. Обобщени изводи от експерименталните резултати	25
VIII. Разработване на технологична схема за провеждане на промишлени тестове	26
IX. Обобщени изводи и заключение	30
X. Научно-приложни приноси	32
XI. Публикации по дисертационния труд	33
XII. Литература, посочена в автореферата	

I. Въведение и обща характеристика на дисертационния труд

Научно-техническият прогрес в различни области на материалното производство, свързан с широката употреба на цветни, редки и благородни метали, налага интензивна експлоатация на природните ресурси и това има значително въздействие върху околната среда. Като се има предвид нарастващата скорост на производство, можем да предположим, че в обозримо бъдеще, известни резерви (запаси) от руди, ще бъдат напълно изчерпани. Попълване на суровинната база е възможно като се откриват и разработват нови находища, както и при по-широкото използване на различни вторични суровини, междинни продукти и отпадъци, генерирани по време на производствената дейност.

Повишеното търсене на цветни и благородни метали, наред с жизнената необходимост за опазване, съхраняване и възстановяване на околната среда, неотклонно насочване на усилията към преработка и рециклиране на вторични, междинни и отпадни продукти, съдържащи благородни метали. В резултат на продължителното натрупване на производствени металургични отпадъци се нанасят необратими вреди на околната среда, вследствие проникването в почвата, подземните и повърхностните води на йони на тежките метали (Cu, Zn, Cd, Pb) и други (As) токсични елементи.

Разработването на технологии за извличане на цветни и благородни метали от отпадъци и междинни продукти се явява иновационен фактор за усвояване на големия икономически потенциал на вторичните ресурси. Създаването на нови технологии за извличане на цветни и благородни метали от металургични междинни продукти и отпадъци би довело до пълноценно оползотворяване на природните богатства на България.

Във всяка точка по света, наред с производството на метали, металургичната индустрия образува и огромен обем междинни продукти и отпадъци, съдържащи значителни количества цветни и благородни метали, които се явяват загуби.

Металургичните междинни продукти са сложни по своя веществен състав субстанции. За разлика от естествените суровини те притежават значително по-трудна обогатимост, дължаща се основно на непостоянен състав на минералните формации, променлива парагенеза, променяща се едрина на впръскване и взаимно прорастване на минералите и различна морфология на минералните зърна.

Всички гореизложени различия се дължат, както на променящите се условия на металургична преработка и изкристилизиране на отделните фази, така и на различните флуктуации във вещественния състав на подаваните за преработка в металургичните заводи концентрати.

Това налага различен подход от този при естествените руди, при изграждане на схемите за тяхната преработка и рециклиране на съдържащите се в тях ценни компоненти. Конвенционалната хидрометалургична технология за екстракция на цинка от сулфидни концентрати има съществени недостатъци по отношение степента на извличане на цинка, генерираните отпадъци и други показатели.

Съвременните темпове на развитие на индустрията, намаляването на запасите от минерални суровини, съпътствано от нарастващото им потребление и не на последно място високите екологични норми, поставят проблема за пълното им и екологосъобразно извличане не само от първични източници, но и от алтернативни такива [Янкова и др., 2015].

Съществена роля в икономиката на развитите страни има добива на благородни метали. Като такива са познати злато, сребро, платина и други. Основен метод за тяхната преработка е цианирането. Поради високата токсичност на алкалните соли на циановодородната киселина, използвани по време на този процес, все по-често се търсят негови ефективни алтернативи. Същевременно с това се търсят и нови източници, от които биха могли да бъдат извлечени благородни метали. Установено е, че подходящи такива са някои продукти от хидрометалургичната промишленост. В състава на суровините получени след окислително пържене се включват малки количества сребро и злато. С помощта на подходяща технология за тяхното оползотворяване, могат да бъдат доведени до желан краен продукт [Янкова и др., 2015].

В “КЦМ 2000 АД” при хидрометалургичното извличане на цинк от угарка, след окислителното пържене на цинкови концентрати и цинков скрап се получава цинков кек, който се преработва чрез Велц процес. Годишно този продукт е около 30 000 – 40 000 тона. Цинковият кек има сложен минерален състав и много високо съдържание (90%) на фини частици с големина под 25 μm . Цинковият кек се характеризира с високо съдържание на ценни компоненти като Zn, Ag, Pb, Cu и др. Основните минерални фази в кека са представени предимно от цинков ферит, цинков сулфат, плумбоярозит, англезит, медни сулфиди, меден оксид, сребро (150-200 g/t) и др.

Осигуряването на възможности за извличане на цинк, сребро, олово и мед от цинковия кек преди пирометалургичния Велц процес, чрез създаването на екологосъобразни инженерни решения, обезпечава съкращаването на разходи, свързани с търсене, поучаване и експлоатация на природни находища на полезни изкопаеми, освобождава земи, ликвидира източници на замърсяване на околната среда.

Съществуват два принципни подхода за доизвличане на цинк, сребро, олово и мед от междинните и отпадъчни продукти, получени при процесите на хидрометалургичната преработка за получаване на цинк, а именно:

- ❖ от цинковият кек, преди пирометалургичния Велц процес и
- ❖ от отпадъчния клинкер, получен след Велц процеса.

Отпадъчният клинкер, получен след Велц процеса, в КЦМ АД – гр. Пловдив е грубозърнест, хетерогенен материал със сложен, многокомпонентен състав и неговата преработка представлява трудна и сложна технологична задача. В повечето случаи промишленият интерес е насочен към съдържащите се в клинкера мед (Cu), сребро (Ag) и кокс.

Отпадъчният металургичен продукт - велц-клинкер, генериран в КЦМ – гр. Пловдив, в резултат на пирометалургичния Велц процес се преработва в Обогатителна фабрика „Елшица“, собственост на КЦМ 2000 АД, гр. Пловдив. Целта е извличане на Cu и Ag в краен меден концентрат. Въпреки невисокият добив и ниското съдържание на мед в получавания концентрат, за момента флотационния процес се явява като най-ефективен и икономически изгоден метод за преработка на велц-клинкера.

През последните години са разработени много и различни методи за преработка на клинкера от цинковото производство, но и досега отсъства ефективна, икономически целесъобразна, екологично чиста технология, позволяваща пълното извличане на ценните метали и компоненти.

Поради тази причина усилията на изследователите от цял свят са съсредоточени към създаването и промишлената реализация на технологии за извличане на цветните и благородните метали от цинковият кек, преди пирометалургичния Велц процес. Горепосоченото определя и актуалността на настоящия дисертационен труд.

Фокусът на дисертацията е насочен към изследване на възможностите за извличане на цинк, сребро, олово и мед от цинков кек, получен при хидрометалургичното извличане на цинк от угарка, след окислителното пържене на цинкови концентрати, преди пирометалургичния Велц процес, в Комбинат за цветни метали “КЦМ 2000 АД” – гр. Пловдив.

Изследванията по дисертационния труд са извършени в МГУ „Св. Иван Рилски“, Миннотехнологичен факултет, Лаборатория „Химични методи за обогатяване“, Лаборатория „Технологична оценка на минерални суровини и отпадъци“ и Лаборатория „Управление на отпадъци“ към катедра «Обогатяване и рециклиране на суровини».

Авторката на дисертационния труд маг. инж. Теодора Маврова Янкова е асистент в катедра „Обогатяване и рециклиране на суровини“, Миннотехнологичен факултет, Минно-геоложки университет „Св. Иван Рилски“.

Първа част (Глава I) на дисертационния труд представя задълбочен литературен обзор, включващ общи сведения за металургичските процеси и технологии, металургия на цинка и методите за неговото получаване. Разгледани са поведението на компонентите на угарката,

факторите влияещи върху хода на процеса и схемите на хидрометалургично извличане. Посочена е информация за тенденциите при преработката на цинкови концентрати, а също и за влиянието на желязото в технологичните схеми. Представени са най-обещаващите алтернативи на цианидните технологии при извличане на благородни метали, флотационно извличане на мед и сребро от цинков кек, както и извличане на мед и сребро от велц-клинкер. В заключение са направени изводи от извършения литературен обзор.

Втора част (Глава II) на дисертацията конкретизира актуалността на проблема, цели, които трябва да се постигнат и задачите, които трябва да бъдат решени.

Третата част (Глава III) предоставя информация за методологията на изследването и прилаганите материали.

Четвъртата част (Глава IV) на дисертационния труд представя данни за проведените изследвания за охарактеризиране на обекта на изследване: цинковия кек, получен при хидрометалургичното извличане на цинк от угарка, след окислителното пържене на цинкови концентрати, преди пирометалургичния Велц процес, в Комбинат за цветни метали “КЦМ 2000 АД” – гр. Пловдив. Представени са химични, зърнометрични и минераложки характеристики на цинковия кек.

Пета част (Глава V) обхваща експерименталната част на проекта, като основният фокус е върху проведените лабораторни изследвания за извличане на водоразтворим цинк, изследвания за безцианидно (тиокарбамидно и тиосулфатно) излужване на сребро от цинков кек, лабораторни тестове за оптимизиране на тиокарбамидното излужване на сребро от цинков кек, извличане на сребро от кисел разтвор на тиокарбамид и получаване на междинен сребърен продукт, лабораторни тестове за оптимизиране цементацията на сребро от киселинен разтвор на тиокарбамид. В края на тази част са изведени общи изводи от интерпретираните експериментални данни.

В **част пета** (Глава V), базирайки се на проведените лабораторни експерименти са разработени и представени верижна схема на апаратите по операции и блок схема с разходните норми на реагентите за провеждане на промишлени изследвания.

Обобщени изводи и заключение, научно-приложните приноси, публикациите по дисертационния труд, библиографията и Приложенията са описани в заключителната **шеста част** на дисертационния труд.

Дисертационният труд е допълнен с четири броя приложения, обезпечаващи подробна информация за получените резултати. Приложенията обхващат микрофотографии на цинков кек в отразена светлина и в СЕМ (Приложение I), микрофотографии на гуингит в СЕМ (Приложение II), дифрактограми на непромит и промит цинков кек (Приложение III) и микрофотографии на утаено с цинков прах сребро (Ag) в СЕМ и енергийно-дисперсионни спектри (Приложение IV).

II. Анализ на състоянието на проблема. Изводи от литературния обзор

Конвенционалната хидрометалургична технология за извличане на цинка от сулфидни концентрати има съществени недостатъци по отношение степента на извличане на цинка, получаването на значителни количества цинков кек, отпадъци и др. Поради сложният състав на металургичните междинни продукти и отпадъци много малко от изследванията, реализирани през последните години са намерили промишлена реализация [Peltekov, Boyanov, 2011].

В резултат на извършения обзор на най-обещаващите алтернативи на цианидните технологии за извличане на благородни метали, би могло да се твърди, че въпреки значителния брой на проведените лабораторни изследвания, повечето, ако не всички от възможните заместители на цианидния процес, показват някои ограничения, които биха възпрепятствали съвременното им приложение в минната, металургичната и други промишлености.

Тиокарбамидното (Тиоурея) извличане, например, въпреки, че е доказана и подходяща технология при извличането на злато, сребро и други ценни метали, се свързва с високи

разходи за детоксификация, ограничена възможност за рециклиране и нелеки за контрол експлоатационни параметри.

В резултат на извършеният обзор на най-перспективните методи за извличане на благородни метали от кисел разтвор на тиокарбамид е видно, че провеждането на процеса цементация, например все още е не достатъчно изучено за дадени условия, което води до ограничаване на приложението му, за това допринасят и нелеките за контрол експлоатационни условия. От друга страна високите степени на извличане на благородни метали посредством използването на алуминиев и железен прах дават основание те да бъдат успешно прилагани в практиката.

Високият разход и цена на йонообменните смоли, както и тяхната неселективност и сложно апаратурно оформление са основни фактори, поради които те не са навлезли в масовата практика. Процесите за извличане на злато и сребро от кисел разтвор на тиокарбамид чрез електролиза и понижено налягане показват значителни ограничения относно експлоатационните параметри. Това довежда до възпрепятстване на приложението им в съвременната индустрия.

Измежду всички посочени по-горе процеси, цементацията посредством използване на алуминиев или железен прах изглеждат като най-благоприятни опции за извличането на благородни метали от кисел разтвор на тиокарбамид.

Независимо от предимствата, които тиосулфатното извличане предлага, при този процес се наблюдават същите недостатъци, както при тиоуреята – разходи за отстраняване на нежелани остатъчни елементи и слаба рециклируемост. В същото време, тиоцианидният метод, като по-стабилен в сравнение с предишните два, продължава да бъде усилено изучаван с цел преодоляване на някои значителни недостатъци, преди да може да се разглежда като надеждна алтернатива на цианидното извличане.

Излужването чрез халогениди, осигурява по-голяма гъвкавост в сравнение с цианидните процеси, като дозите на използваните реагенти могат да бъдат контролирани, с цел повишаване скоростта на разтваряне. Въпреки това, златните халогениди (AuX) са нестабилни и критиците остават скептично настроени, тъй като по-време на процеса се изисква постоянен контрол на химичните и операционните параметри, с цел поддържането на златото в работния разтвор [Aylmore, 2005].

Процесът CGA или агломерации от типа „въглища – петрол – злато“ (coal-oil-gold agglomeration), разработен и патентован през средата на 1980 години е подходящ само за обработка на свободни златни частици и е по-вероятно да се превърне в заместител на живачна амалгамация, отколкото на цианидния процес [Gavin - Nilson, Monhemius, 2005].

Измежду всички посочени по-горе процеси, тиосулфатното, тиокарбамидното и хлоридното излужване, изглеждат като най-благоприятни опции на цианидните методи за извличане на благородни метали. Въпреки това, при разработването на алтернативните методи, от изключително голямо значение е намаляването на консумацията на реагенти и подобряване извличането на ценния компонент (злато, сребро и др.).

Началото на XXI век е белязано с бързи темпове на технологично обновление, от нараснала иновативна активност и от създаване и широко приложение на нови технологии. Знанието, интегрирано в нови продукти, процеси и технологии се превръща в стратегически ресурс и средство за успех, конкурентоспособност и икономически растеж. Развитието на всяко общество зависи от създаването на иновационни технологии, реализиращи нови продукти, широкото им разпространение и приложение в индустрията.

При хидрометалургичното извличане на цинк от угарка се получава цинков кек, който се преработва чрез Велц процес. Цинковият кек има сложен фазов състав и в много отношения наподобява отпадъчния клинкер, получен при пирометалургичната преработка на цинкови концентрати. Цинковият кек съдържа значителни количества цинков ферит, цинков сулфат, англезит, медни сулфиди, меден оксид, сребро и др. Това налага търсенето на решения и технологии за преработка, както поради икономически съображения, така и поради екологични изисквания.

Потенциалът на междинните продукти и отпадъците от металургичната промишленост, под формата на шлаки, утайки, клинкер, кекове, прахове, за доизвличане на полезни компоненти (цветни, редки и благородни метали) е изследван от голям брой колективи от целия свят, но досега не е реализирано адекватно решение.

Актуалността на дисертационния труд се съдържа в постигне извличане на цинк, сребро, олово и мед от цинковия кек преди пирометалургичния Велц процес, с оглед тяхното ефективно оползотворяване, за повишаване на устойчивостта на промишлените производства, в контекста на рационалната употреба на полезни изкопаеми.

Практическата значимост на дисертационния труд се заключава в създаването на подходяща технология за преработка на цинков кек.

Обект на изследване в настоящия дисертационен труд е цинков кек, получен при хидрометалургичното извличане на цинк от угарка, след окислителното пържене на цинкови концентрати, преди пирометалургичния Велц процес, в Комбинат за цветни метали “КЦМ 2000 АД” – гр. Пловдив.

Предметът на изследване в разработката е създаването на технология за оптимално извличане на цинк, сребро, олово и мед от цинковия кек.

III. Цел и задачи на дисертационния труд

Основната цел на дисертационния труд е насочена към изследване на възможностите за извличане на цинк, сребро, олово и мед от цинков кек, получен при хидрометалургичното извличане на цинк от угарка, след окислителното пържене на цинкови концентрати, преди пирометалургичния Велц процес, в Комбинат за цветни метали “КЦМ 2000 АД” – гр. Пловдив.

Реализирането на основната цел предпостави насочването на научния интерес към решаването на следните изследователски задачи:

1. Изучаване, задълбочен обзорен преглед и анализ на съществуващите методи и технологии за извличане на цветни и благородни метали от металургични междинни продукти и отпадъци.

2. Да се извърши пълно охарактеризиране и изучаване на веществения състав на цинковия кек, чрез реализирането на химични, зърнометрични и минераложки изследвания и анализи.

3. Да се реализират експериментални лабораторни изследвания за извличане на водоразтворим цинк.

4. Да се изследва работата на процеса безцианидно (тиокарбамидно и тиосулфатно) излужване на сребро от цинков кек, чрез провеждането на лабораторни експерименти.

5. Да се проведат лабораторни тестове за оптимизиране на тиокарбамидното излужване на сребро от цинков кек.

6. Да се изследват в лабораторни условия възможностите за извличане на сребро от кисел разтвор на тиокарбамид и получаване на междинен сребърен продукт.

7. Да се проведат лабораторни експерименти за оптимизиране цементацията на сребро от киселинен разтвор на тиокарбамид.

8. Да се разработят технологична схема за провеждане на промишлени изследвания и разходни норми на необходимите реагенти.

9. Въз основа на научно-приложните резултати, извеждане на общозначими изводи и заключения.

IV. Методология на изследването

IV.1. Материали и методи

Обект на изследване в настоящата дисертация е цинков кек, получен при хидрометалургичното извличане на цинк от угарка, след окислителното пържене на цинкови концентрати в КЦМ АД, гр. Пловдив.

В контекста на поставените задачи бе съставена комплексна методика за реализиране на изследванията. В основата на методологията е взаимовръзката между получената в резултат на охарактеризирането информация за цинковия кек с информацията, доказана от експериментите в лабораторни условия.

В настоящият дисертационен труд са използвани следните известни в литературата и прилагани за изучаване на веществения състав на суровини методи и анализи:

- Химичен анализ;
- Зърнометричен анализ (мокър ситов анализ);
- Минераложки анализ: микроскопски изследвания в отразена светлина, количествени рентгеноспектрални микроанализи, дифрактометрични рентгеноструктурни анализи и сканираща електронна микроскопия;
- Стандартна методика за определяне истинската плътност на прахообразен материал с използване на пикнометър.

Химичният анализ на представителна проба цинков кек, включва определяне съдържанието на следните елементи: цинк, обща сяра, олово, мед, желязо, силициев диоксид и сребро, използвайки AES-ICP и XRF. Химичният анализ на представителната проба цинков кек беше проведен в Химичната лаборатория на КЦМ 2000 АД – Пловдив.

Зърнометричната характеристика на пробата цинков кек е определена по метода мокър ситов анализ, с набор от лабораторни сита със следните размери на пресевните повърхности: 0,100 и 0,056 mm. Зърнометричният анализ е проведен в Лабораторията по Зърнометрична подготовка на суровини на катедра „Обогатяване и рециклиране на суровини”, МГУ „Св. Иван Рилски”.

За изучаване веществения състав на цинковия кек са проведени микроскопски изследвания в отразена светлина, количествени рентгеноспектрални микроанализи, дифрактометрични рентгеноструктурни анализи и сканираща електронна микроскопия.

В Приложение I са представени микрофотографии на цинков кек в отразена светлина и в СЕМ. Приложение II включва микрофотографии на гуингит в СЕМ. Приложение III представя дифрактограми на непромит и промит цинков кек, а в Приложение IV са изложени микрофотографии на утаено с цинков прах Ag в СЕМ и енергийно-дисперсионни спектри.

Изготвени са 3 броя полирани препарати-брикети от осреднена проба цинков кек, които са изследвани с помощта на поляризационен микроскоп MEIJI MT 9430, окомплектован с дигитална камера. Извършени са количествени рентгеноспектрални микроанализи, предимно за изучаване химичния състав на цинковите ферити, като е използван сканиращ електронен микроскоп (SEM) JSM-6010 Plus/LA, с EDS – спектрометър. Грешката при проведените анализи достига до около $\pm 1\%$.

Регистрирани са дифрактограми на осреднени изходни проби от цинков кек и след отстраняване на водоразтворимия цинк, присъстващ под формата на хидратиран цинков сулфат – гуингит ($\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), (Приложение III).

За изучаване морфоложките особености на минерала гуингит ($\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), носител на водоразтворимия цинк в изходната суровина от цинков кек, са извършени наблюдения със сканиращ електронен микроскоп JSM-6010 (Приложение II).

Минераложките анализи са проведени в Лабораторията по приложна минералогия на катедра „Обогатяване и рециклиране на суровини”, МГУ „Св. Иван Рилски”.

За измерване на плътността на цинковия кек е приложена стандартна методика за определяне истинската плътност на прахообразен материал с използване на пикнометър.

Първата група лабораторни експерименти включва изследвания за извличане на водоразтворимия цинк.

Втората група лабораторни експерименти обхваща безцианидно (тиокарбамидно и тиосулфатно) излужване на сребро от цинков кек. Проведени са и лабораторни тестове за оптимизиране на тиокарбамидното излужване на сребро от цинков кек. Проведено е също и изследване влиянието на реагенти с индустриално качество

Третата група лабораторни експерименти включва извличане на сребро от кисел разтвор на тиокарбамид и получаване на междинен сребърен продукт.

Четвъртата група лабораторни тестове е за оптимизиране цементацията на сребро от киселинен разтвор на тиокарбамид. Изследвано е и влиянието на качеството на използвания железен прах.

Разработване на технологични схеми за провеждане на промишлени експерименти по операции:

- Извличане на водоразтворим цинк до получаване на разтвор на цинков сулфат.
- Безцианидно извличане на сребро от цинков кек.
- Извличане на сребро от кисел разтвор на тиокарбамид.

На база резултатите от лабораторните изследвания са разработени необходимите разходни норми на реагентите за получаване на междинен сребърен продукт от цинков кек в промишлени условия.

В хода на лабораторните изследвания са използвани следните реагенти: тиокарбамид $[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]$, ч.з.а., железен сулфат $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$, ч.з.а., сярна киселина (H_2SO_4), ч.з.а., натриев метабисулфит ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), ч.з.а., амониев тиосулфат $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3]$, ч.з.а., амоняк (NH_4OH), ч.з.а.: 25% разтвор, меден сулфат пентахидрит ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), ч.з.а., натриев тиосулфат ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), ч.з.а., амониев сулфат $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$, ч.з.а., Ferix 3 (железен сулфат с индустриално качество), желязо на прах, ч.з.а., технически железен прах, алуминиев прах (алуминий на прах), ч.з.а., цинк на прах, ч.з.а., динатриев сулфид (Na_2S), ч.з.а., натриев алкил сурфонат ($\text{C}_{20}\text{H}_{37}\text{O}_7\text{NaS}$).

V. Характеристика на цинковия кек

V. 1. Определяне на относителната плътност на цинков кек

Плътността на представителната проба цинков кек е определена с помощта на пикнометър с обем 100 cm^3 по стандартна методика за определяне на истинска плътност. За получаване на по-точни резултати са извършени измервания на три проби от цинков кек и получените резултати са осреднени. След извършване на измерванията е установено, че относителната плътност на материала е 3.32 g/cm^3 .

V.2. Химичен анализ

Получените резултати от химичния анализ на основните компоненти в цинковия кек са представени в Таблица 9.

Таблица 9. Химичен състав на цинков кек

Елементи	Zn	S об.	Pb	Cu	Fe	SiO ₂	Ag
Съдържания, %	18.7	4.45	5.0	1.03	27.85	7.1	150-200 g/t

V.3. Зърнометричен анализ

Зърнометричният състав на цинковия кек е показан в Таблица 10.

Таблица 10. Зърнометричен състав на цинков кек

Класа, Mm	Частен добив		Сумарен добив, %	
	g	%	По "+"	По "-",
+0,100	3.70	2.47	2.47	100.00
-0,100 +0,056	2.20	1.49	3.94	97.53
-0.056 +0.00	144.10	96.06	100.00	96.06
ОБЩО	150.00	100.00		

От резултатите, получени след извършване на зърнометричния анализ и представени в Таблица 10 е установено, че в цинковия кек класата с едрина под 0,056 mm е преобладаваща в количествено отношение и представлява около 96%.

V.4. Минераложка характеристика на цинковия кек

V.4.1. Микроскопски изследвания в отразена светлина и количествени рентгеноспектрални микроанализи

Данните от проведените микроскопски наблюдения показват, че препаратите от цинков кек се характеризират с почти идентичен веществен състав, поради което е направено и обобщено описание на техния минерален състав.

В изследваните микроскопски препарати се установява наличието на много финозърнеста, прашеста, нееднородна основна маса, със субмикроскопични, микронни размери на минералните зърна, сред която присъстват отделни по-големи частици, чиято големина варира от порядъка на десетки до над 100-200 μm . Установено е наличието на цинкови ферити (франклинит), гипс, гунингит, стъклофази, кокс и др. недиагностицирани фази. Преобладаващата минерална фаза, застъпена в най-голямо количество е представена от цинков ферит (франклинит).

Данни за химичния състав на франклинит от цинковия кек, са представени в таблица 11. В същата таблица са показани и номерата на фигурите, включващи микрофотографиите на изследваните частици от франклинит, с отбелязано разположение на извършения микросондов анализ. Получените резултати показват, че съставът на минерала е сравнително близък до теоретичния за същата фаза. Установяват се на места вариации в съдържанието на Zn и Fe, както и наличието на Mn, Cu, Cd, Ti и SO_3 , а в единичен случай и на Pb. Вариациите в съдържанията на Zn, Fe и Mn са свързани с описаното в литературата образуване на твърди разтвори между фазите с еднакъв тип шпинелова структура – франклинит (ZnFe_2O_4) – магнетит (Fe_3O_4) и франклинит (ZnFe_2O_4) - хетеролит (ZnMn_2O_4). Наличието на ламели и отсмесвания от магнетит и от хетеролит сред матрица от франклинит е установено в природни образци. Присъствието на Cu в цинковия ферит би могло да бъде обусловено от наличие на друга фаза със същата шпинелов тип структура (купрошпинел - CuFe_2O_4), образуването на Zn-Cu ферит или от микровключения от медни сулфиди.

Таблица 11. Количествени рентгеноспектрални микроанализи на цинкови ферити (франклинит)

№ обр.	№ частица № анализ	Фиг. №	Тегловни %								
			ZnO	Fe_2O_3	MnO	CuO	CdO	PbO	TiO_2	SO_3	Σ
C2	1.1	13	29.33	69.34	-	-	-	-	-	1.36	100.00
	1.2		28.90	69.65	-	-	-	-	-	1.44	99.99
	1.3		28.72	68.16	-	-	1.70	-	-	1.42	100.00
C2	2.1	14	27.71	67.04	-	2.24	1.19	-	-	1.82	100.00
	2.2		28.62	67.04	-	2.03	1.07	-	-	1.25	100.01
	2.3		28.13	67.51	-	1.93	1.37	-	-	1.06	100.00
C2	3.1	15	31.46	61.52	3.22	2.00	0.30	-	0.30	1.18	99.98
	3.2		30.88	61.96	3.33	1.83	0.39	-	0.34	1.27	100.00
	3.3		30.93	62.11	3.26	1.86	0.35	-	0.34	1.15	100.00
C2	4.1	16	28.76	67.09	1.16	1.60	-	-	-	1.40	100.00
	4.2		29.56	65.66	1.40	1.85	-	-	-	1.53	100.00
C2	5.1	17	26.62	68.21	0.41	3.03	0.42	-	-	1.31	100.00
	5.2		24.76	69.28	0.47	3.63	0.47	-	-	1.39	100.00
	5.3		24.87	68.97	0.45	3.79	0.73	-	-	1.19	100.00
C2	6.1	18	28.59	67.30	0.70	1.79	0.50	-	-	1.11	99.99
	6.2		28.67	67.41	0.62	1.70	0.41	-	-	1.19	100.00
C1	1.1	19	20.56	70.73	1.32	5.77	0.56	-	0.26	0.81	100.00
	1.2		2.76	95.52	0.47	0.37	-	-	0.15	0.74	100.01

№ обр.	№ частица № анализ	Фиг. №	Тегловни %								
			ZnO	Fe ₂ O ₃	MnO	CuO	CdO	PbO	TiO ₂	SO ₃	Σ
	1.3		22.30	70.28	1.71	4.28	0.59	-	-	0.83	99.99
	1.4		22.51	70.45	1.45	4.02	0.62	-	-	0.94	99.99
C1	3.1	20	25.47	68.54	0.52	3.25	1.02	-	-	1.19	99.99
	3.2		28.60	67.22	0.92	1.64	0.44	-	-	1.19	100.01
	3.3		28.61	66.98	1.08	1.71	0.42	-	-	1.21	100.01
C1	4.1	21	28.87	64.50	1.06	2.07	0.59	-	-	2.92	100.01
	4.2		28.58	64.84	0.98	2.05	0.52	-	-	3.04	100.01
C3	1.1	22	25.09	69.28	0.82	3.31	0.44	-	-	1.05	99.99
	1.2		4.39	93.81	0.52	0.45	-	-	-	0.83	100.00
	1.3		23.72	70.26	0.64	4.15	0.33	-	-	0.90	100.00
C3	3.1	23	23.62	68.75	-	5.50	0.90	-	-	1.23	100.00
	3.2		24.88	67.69	0.49	4.84	0.91	-	-	1.19	100.00
	3.3		27.76	67.39	0.49	2.55	0.54	-	-	1.27	100.00
C3	6.1	24	29.11	64.79	2.55	2.00	-	-	-	1.56	100.01
	6.2		28.96	65.16	2.48	1.89	0.49	-	-	1.02	100.00
	6.3		15.41	74.37	1.01	2.29	-	3.83	-	3.09	100.00
C3	7.1	25	13.59	80.13	2.16	1.70	0.44	-	-	1.99	100.01
	7.2		23.32	69.10	0.71	5.07	0.51	-	-	1.28	99.99
	7.3		13.91	79.18	0.42	3.67	0.80	-	-	2.02	100.00

Химичният състав на Pb-Fe-Zn съдържаща, вероятно сулфидна фаза е показан в Таблица 12.

Таблица 12. Количествени рентгеноспектрални микроанализи на стъклофази и на Pb-Fe-Zn, съдържаща минерална фаза

№ Обр.	№ частица и анализ	Фиг.	Тегловни %											
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	K ₂ O	ZnO	PbO	CuO	SO ₃	Σ
C3	3-2	27	90.73	-	5.61	-	-	0.20	-	2.59	-	-	0.88	100.010
C1	5.1	28	49.56	1.10	9.89	0.58	-	1.44	1.07	15.82	-	-	20.53	99.99
	5.2		31.14	0.87	10.30	0.59	1.18	1.79	1.84	23.52	-	-	28.76	99.99
	5.3		67.34	1.58	10.54	0.58	-	0.76	0.47	9.01	-	-	9.72	100.00
C3	4.1	26	-	-	10.55			-		5.22	62.99	-	21.24	100.00
	4.2	26	-	-	13.06			0.49		5.45	58.43	0.39	22.17	99.99

V. 4. 2. Електронно-микроскопски изследвания на гунингит (ZnSO₄·H₂O)

Водоразтворимият цинк в изследвания кек присъства под формата на хидратиран цинков сулфат – гунингит (ZnSO₄·H₂O), като съдържанието на минерала в кека варира в границите на 8 до 10%. Гунингитът образува сравнително често бели, прашести налепи, отложени върху повърхността на агрегатите от цинков кек. Минералът представлява съвременно образуване и е лесно разтворим във вода. Притежава сравнително ниска твърдост – около 2,5 по Моос. При изучаване морфологията на гунингитовите агрегати със сканиращ електронен микроскоп се установява, че те са съставени на места от удължени, огънати и извити частици и по-често от плочести, леко огънати или с неправилна морфология частици (Приложение II, фиг. 1-8).

V. 4. 3. Рентгеноструктурни дифрактометрични анализи на цинков кек

Проведени са рентгеноструктурни дифрактометрични анализи за определяне минералния състав на изходната суровина от цинков кек и след разтваряне и отстраняване на водоразтворимия цинк (Приложение III, фиг. 1a, 1b, 2a, 2b). Получените резултати показват, че основната, преобладаваща в количествено отношение минерална фаза в цинковия кек е

представена от цинков ферит – франклинит (ZnFe_2O_4). В подчинено количество присъстват минералите гунингит ($\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), плумбоярозит [$\text{PbFe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_2$] и англезит (PbSO_4) (Приложение III, фиг. 1а, 2а).

VI. Експериментални изследвания

За оценка на възможностите за извличане на цинк, сребро, олово и мед от цинковия кек, преди пирометалургичния Велц процес, бяха проведени следните лабораторни изследвания:

- ❖ Извличане на водоразтворимия цинк.
- ❖ Безцианидно (тиокарбамидно и тиосулфатно) извличане на сребро от цинков кек.
- ❖ Оптимизиране на тиокарбамидното излужване за извличане на сребро от цинков кек.
- ❖ Извличане на сребро от киселинен тиокарбамиден разтвор и получаване на междинен сребърен продукт.
- ❖ Оптимизиране извличането на сребро от киселинен тиокарбамиден разтвор и получаване на междинен сребърен продукт.

VI.1. Лабораторни изследвания за извличане на водоразтворимия цинк

Водоразтворимият цинк присъства в кека под формата на хидратиран цинков сулфат – минералната фаза гунингит ($\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), която е водоразтворима и може лесно да се излужи с вода.

VI.1.1. Използвани реагенти. Методика на изследването. Резултати

Като разтворител е използвана питейна вода. Методиката за провеждане на експерименталните лабораторни изследвания, за извличане на водоразтворимия цинк включва следните стъпки:

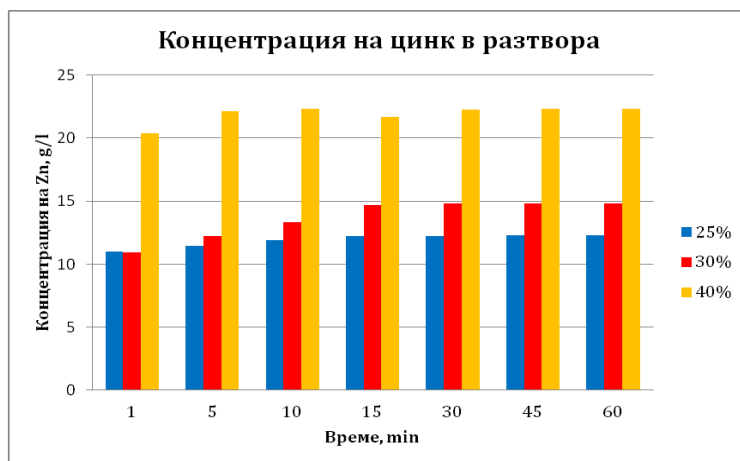
- ❖ Подготвени са суспензии със съдържание на твърда фаза съответно 25, 30 и 40%;
- ❖ Суспензиите са агитирани с механични бъркалки при 300 rpm;
- ❖ Вземани са проби за анализ с обем около 15 ml и е добавяна вода за компенсирането им;
- ❖ Суспензиите са филтрувани и водните разтвори (филтратите) са анализирани за цинк.

Получените резултати от проведените експериментални лабораторни изследвания са представени в таблица 13 и на фигури 13 и 14.

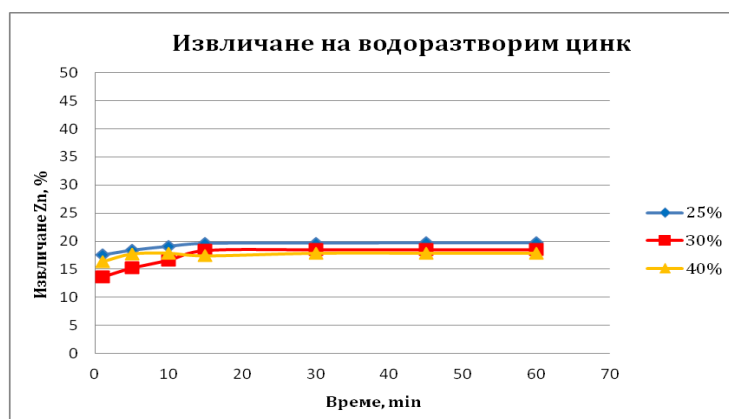
Таблица 13. Извличане на водоразтворимия цинк

Време, минути	Концентрация на цинк (Zn), g/l			Извличане на цинк (Zn), %		
	25 % тв.	30 % тв.	40 % тв.	25 % тв.	30 % тв.	40 % тв.
1 min	11.00	10.95	20.39	17.60	13.66	16.36
5 min	11.44	12.20	22.12	18.40	15.22	17.74
10 min	11.90	13.33	22.29	19.09	16.63	17.88
15 min	12.22	14.70	21.69	19.60	18.34	17.40
30 min	12.25	14.80	22.27	19.65	18.47	17.87
45 min	12.28	14.79	22.29	19.70	18.45	17.88
60 min	12.28	14.81	22.30	19.70	18.48	17.89

Забележка: Извличането на цинк е изчислено на базата на концентрация на цинк в разтвора и съдържанието на цинк в твърдата фаза (18.7%). Получените резултати са осреднени от два паралелни теста.



Фигура 13. Концентрация на цинк в разтвора



Фигура 14. Извличане на водоразтворим цинк

Концентрацията на цинк в получените разтвори варира в интервала от около 11 до 22 g/l, като най-високи стойности са получени при суспензия със съдържание на твърда фаза 40% (фиг. 13). Получено е максимално извличане от 19.70% на водоразтворимия цинк, което съответства на около 85% от общото съдържание на водоразтворим цинк (~20%).

VI.2. Лабораторни изследвания за безцианидно (тиокарбамидно и тиосулфатно) излужване на сребро от цинков кек

Лабораторните изследвания за установяване възможностите за безцианидно излужване на сребро от цинков кек, включваха провеждането на изследвания по тиюкарбамидно излужване и тиосулфатно излужване на сребро от цинков кек, от който предварително е отстранен водоразтворимия цинк.

VI.2.1. Тиюкарбамидно излужване. Използвани реагенти. Методика на изследването. Резултати

Използваните концентрации на тиюкарбамид в излужващите разтвори (по литературни данни) варират в диапазона от 1 до 15 g/l, като при по-високи концентрации процесът на излужване е неефективен. Поради тази причина за тестове са избрани следните концентрации на тиюкарбамид: 6 и 10 g/l.

Процесът на извличане на сребро с помощта на кисели тиюкарбамидни разтвори протича при наличие на окислител (Fe^{3+}) и редутор ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), като последният е използван за предотвратяване първоначалното окисление на тиюкарбамида до формамидин дисулфид, с последваща необратима деградация на формамидин дисулфида до елементарна сяра, цианамид и тиюкарбамид. Използваните при експериментите концентрации на окислител и редутор са избрани въз основа на данни от специализираните литературни източници.

В хода на лабораторните изследвания за тиокарбамидно излужване са прилагани следните реагенти:

- ❖ Питейна вода
- ❖ Тиокарбамид $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, ч.з.а
- ❖ Железен сулфат $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, ч.з.а
- ❖ Сярна киселина (H_2SO_4), ч.з.а
- ❖ Натриев метабисулфит ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), ч.з.а

Методиката за провеждане на експерименталните лабораторни изследвания за изучаване на процеса на извличане на сребро с помощта на кисели тиокарбамидни разтвори включва следните елементи:

- ❖ Подготвена е суспензия със съдържание на твърда фаза 40 % (w/w);
- ❖ Към получената суспензия е добавена концентрирана сярна киселина за установяване на рН около 1;
- ❖ Предварително определени количества тиокарбамид, железен сулфат и натриев метабисулфит са добавени към суспензията за достигане на желаните концентрации: тиокарбамид: 6 и 10 g/l; Fe^{3+} - 6 и 4 g/l; натриев метабисулфит – 0,5 g/l;
- ❖ Пробите са агитирани с механични бъркалки при 300 rpm. Следи се за промяна на рН и при необходимост се коригира;
- ❖ Взимани са проби за анализ с обем около 15 ml.
- ❖ Суспензията е филтрувана и разтворът (филтратът) е анализиран за сребро.

В таблици 14 и 15 са представени получените резултати при тиокарбамидното излужване, в зависимост от концентрацията на използваните реагенти и времето на агитация.

Таблица 14. Тиокарбамидно излужване при рН=1, 10 g/l тиокарбамид $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, 4 g/l Fe^{3+} , 0,5 g/l натриев метабисулфит ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$)

Време, минути	рН	Концентрация на сребро (Ag) в крайния разтвор, mg/l	Извличане на сребро (Ag), %
20	1	85.5	84.4
60	1	83.3	81.2
120	1	81.3	78.3
360	1	72.9	69.3

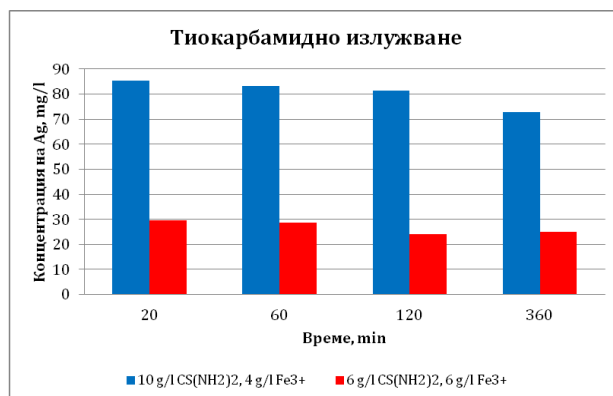
Забележка: Извличането на сребро е изчислено на база на концентрацията на сребро в разтвора и съдържанието на сребро в изходната суровина 150 g/t. Получените резултати са осреднени от два паралелни теста.

Таблица 15. Тиокарбамидно излужване при рН=1, 6 g/l $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, 6 g/l Fe^{3+} , 0,5 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$

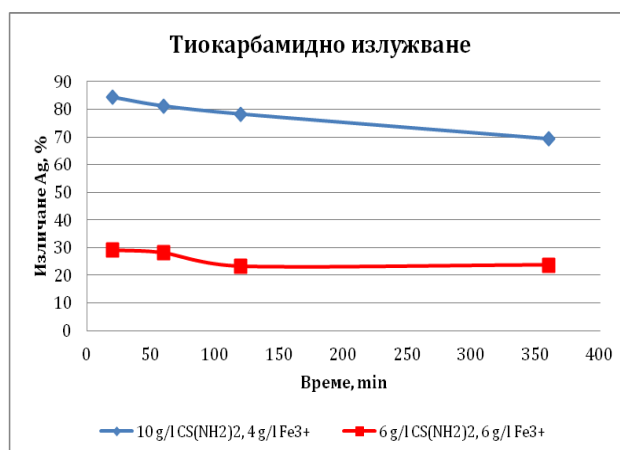
Време, минути	рН	Концентрация на сребро (Ag) в крайния разтвор, mg/l	Извличане на сребро (Ag), %
20	1	29.5	29.1
60	1	28.8	28.1
120	1	24.1	23.2
360	1	24.9	23.7

Забележка: Извличането на сребро е изчислено на база на концентрацията на сребро в разтвора и съдържанието на сребро в изходната суровина 150 g/t. Получените резултати са осреднени от два паралелни теста.

На фигури 15 и 16 графично са представени резултатите от тиокарбамидното излужване.



Фигура 15. Концентрация на сребро в разтвора при тиокарбамидното излужване



Фигура 16. Извличане на сребро при тиокарбамидното излужване

Максимално извличане на сребро от 84.4% е получено в системата с 10 g/l концентрация на тиокарбамид и 4 g/l Fe³⁺ след 20 минути. При това извличане, концентрацията на сребро в разтвора е 85.5 mg/l. От резултатите се вижда, че след 20-та минута концентрацията на сребро в разтворите намалява, което се дължи на утаяване на сребърни соли вследствие реакциите на разграждане на тиокарбамида.

VI.2.2. Тиосулфатно излужване

При лабораторните експерименти за установяване възможностите за излужване на сребро от цинков кек са изследвани два различни реагентни режима:

- ❖ С амониев тиосулфат, амоняк и меден сулфат пентахидрит;
- ❖ С натриев тиосулфат и амониев сулфат.

И при двата експеримента е поддържана алкална среда (pH = 8-10), което се постига чрез използването на 20% суспензия на хидратна вар. Концентрациите на използваните реагенти при експериментите са избрани въз основа на данни от специализираните литературни източници.

VI.2.2.1. Тиосулфатно излужване с използване на амониев тиосулфат, амоняк и меден сулфат пентахидрат

Реагентите, прилагани в хода на изследванията за тиосулфатно излужване с използване на амониев тиосулфат, амоняк и меден сулфат пентахидрат са следните:

- ❖ Питейна вода
- ❖ (NH₄)₂S₂O₃, ч.з.а
- ❖ NH₄OH, ч.з.а
- ❖ CuSO₄·5H₂O, ч.з.а

Методиката за провеждане на експерименталните лабораторни изследвания за изучаване възможностите за излужване на сребро от цинков кек, включва следните елементи:

- ❖ Подготвена е суспензия със съдържание на твърда фаза 40% (w/w);
- ❖ Към получената суспензия е добавен 20% разтвор на хидратна вар за установяване на рН около 9.
- ❖ Предварително определени количества амониев тиосулфат, амоняк и меден сулфат пентахидрат са добавени към суспензията за достигане на желаните концентрации: амониев тиосулфат – 0.5 М; амоняк - 1 М, меден сулфат пентахидрат – 0,2 М.
- ❖ Пробите са агитирани с механични бъркалки при 300 rpm. Следи се за промяна на рН и при необходимост се коригира.
- ❖ Взимани са проби за анализ с обем около 15 ml.
- ❖ Суспензията е филтрувана и разтворът (филтратът) е анализиран за сребро.

VI.2.2.2. Тиосулфатно излужване с използване на натриев тиосулфат и амониев сулфат

Реагентите, прилагани в хода на изследванията за тиосулфатно излужване с използване на натриев тиосулфат и амониев сулфат са следните:

- ❖ Питейна вода
- ❖ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, ч.з.а
- ❖ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, ч.з.а

Методиката за провеждане на експерименталните лабораторни изследвания, включва следните елементи:

- ❖ Подготвена е суспензия със съдържание на твърда фаза 40 % (w/w);
- ❖ Към получената суспензия е добавен 20% разтвор на хидратна вар за установяване на рН около 9.
- ❖ Предварително определени количества натриев тиосулфат и амониев сулфат са добавени към суспензията за достигане на желаните концентрации: натриев тиосулфат - 20 g/l; амониев сулфат - 20 g/l и натриев тиосулфат - 5 g/l; амониев сулфат - 5 g/l.
- ❖ Пробите са агитирани с механични бъркалки при 300 rpm. Следи се за промяна на рН и при необходимост се коригира.
- ❖ Взимани са проби за анализ с обем около 15 ml.
- ❖ Суспензията е филтрувана и разтворът (филтратът) е анализиран за сребро.

VI.2.2.3. Резултати

Резултатите от проведеното в лабораторни условия тиосулфатно излужване на сребро са представени в Таблицы 16, 17 и 18.

Таблица 16. Тиосулфатно излужване с 0,5М $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, 1 М NH_4OH и 0,2 М $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Време, часове	рН	Концентрация на сребро (Ag) в крайния разтвор, mg/l	Извличане на сребро (Ag), %
2	9	74	73.1
4	9	78	76.1
6	9	86	82.7
24	9	88	83.6

Забележка: Извличането на сребро е изчислено на база на концентрацията на сребро в разтвора и съдържанието на сребро в изходната суровина (150 g/t). Получените резултати са осреднени от два паралелни теста.

Таблица 17. Тиосульфатно излужване с натриев тиосульфат
с 20 g/l Na₂S₂O₃ и 20 g/l (NH₄)₂SO₄

Време, часове	pH	Концентрация на сребро (Ag) в крайния разтвор, mg/l	Извличане на сребро (Ag), %
2	9	17	16.8
4	9	14	13.6
6	9	14	13.5
24	9	17.1	16.2

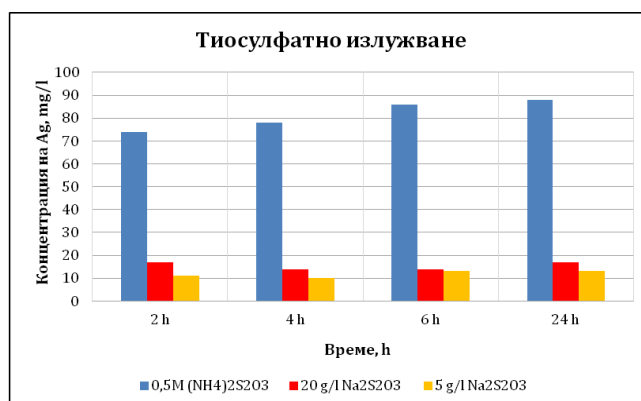
Забележка: Извличането на сребро е изчислено на база на концентрацията на сребро в разтвора и съдържанието на сребро в изходната суровина (150 g/t). Получените резултати са осреднени от два паралелни теста.

Таблица 18. Тиосульфатно излужване с натриев тиосульфат
с 5 g/l Na₂S₂O₃ и 5 g/l (NH₄)₂SO₄

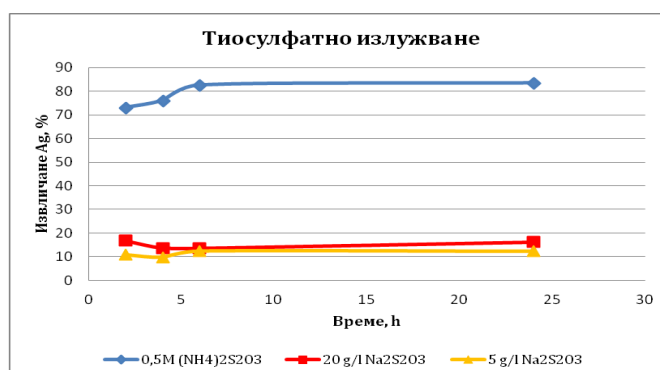
Време, часове	pH	Концентрация на сребро (Ag) в крайния разтвор, mg/l	Извличане на сребро (Ag), %
2	9	11	10.9
4	9	10	9.8
6	9	13	12.5
24	9	13	12.4

Забележка: Извличането на сребро е изчислено на база на концентрацията на сребро в разтвора и съдържанието на сребро в изходната суровина (150 g/t). Получените резултати са осреднени от два паралелни теста.

На фигури 17 и 18 са показани получените експериментални резултати от тиосульфатното излужване.



Фигура 17. Концентрация на сребро в разтвора при тиосульфатното излужване



Фигура 18. Извличане на сребро при тиосульфатното излужване

Максимално извличане на сребро от 83.6% е получено в системата с използване на амониев тиосулфат след 24 часа. При това извличане, концентрацията на сребро в разтвора е 88 mg/l. Поради много по-бързите кинетики и малко по-високата степен на извличане, за последващите експерименти е избрано тиокарбамидното излужване.

VI.3. Лабораторни експерименти за оптимизиране на тиокарбамидното излужване на сребро от цинков кек

По време на експериментите за оптимизиране на тиокарбамидното излужване са изследвани влиянието на температурата на разтвора и качеството на използваните реагенти, като основната цел е достигане на максимална степен на извличане на среброто.

VI.3.1. Използвани реагенти. Методика на изследването

Реагентите, прилагани в хода на изследванията са следните:

- ❖ Питейна вода
- ❖ H_2SO_4
- ❖ $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$, ч.з.а; Ferix 3 и разтвор, съдържащ Fe^{3+}
- ❖ $Na_2S_2O_5$, ч.з.а
- ❖ $SC(NH_2)_2$, ч.з.а и $SC(NH_2)_2$, индустриално качество

Методиката за провеждане на експерименталните лабораторни изследвания, включва:

- ❖ Подготвени са суспензии със съдържание на твърда фаза 40% (w/w).
- ❖ Към получените суспензии е добавена концентрирана сярна киселина за установяване на pH около 1.
- ❖ Предварително определени количества тиокарбамид, железен сулфат и натриев метабисулфит са добавени към суспензията за достигане на желаните концентрации: тиокарбамид: 10 g/l; Fe^{3+} - 4 g/l; натриев метабисулфит – 0.5 g/l.
- ❖ Пробите са агитирани с механични бъркалки при 300 rpm в продължение на 20 минути.
- ❖ Суспензията е филтрувана и разтворът (филтратът) е анализиран за сребро.

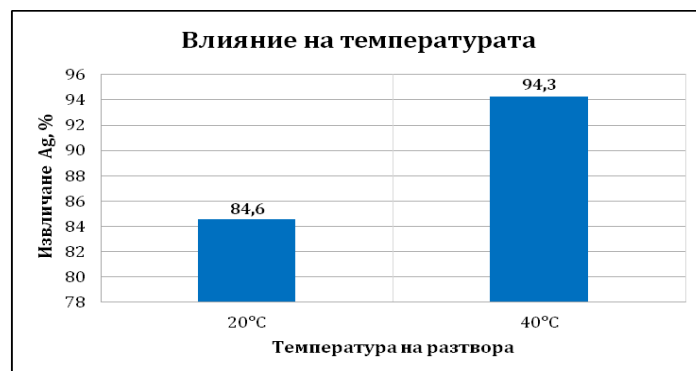
VI.3.2. Изследване влиянието на температурата. Резултати

Проведени са лабораторни експерименти при температури на излужващите разтвори 20 и 40°C. Резултатите от проведените изследвания за влиянието на температурата на тиокарбамидния разтвор върху извличането на сребро от цинков кек, са представени в Таблица 19 и на Фигура 19.

Таблица 19. Тиокарбамидно излужване при температура на разтвора 20°C и при температура на разтвора 40°C

Температура на разтвора, °C	Съдържание на сребро (Ag) в разтвора, mg/l	Извличане на сребро (Ag), %
20	112.8	84.6
40	125.8	94.3

Забележка: Извличането на сребро е изчислено на база на концентрацията на сребро в разтвора и съдържанието на сребро в изходната суровина (200 g/t). Получените резултати са осреднени от два паралелни теста.



Фигура 19. Изследване влиянието на температурата при тиокарбамидното излужване

В резултат на проведените лабораторни експерименти за изследване влиянието на температурата на излужващия разтвор е установено, че при температура 40°C извличането на сребро достига 94.3%, а при температура на излужващия разтвор от 20°C – 84.6%. Въз основа на тези резултати следващите лабораторни експерименти са провеждани при температура 40°C.

VI.3.4. Изследване влиянието на реагенти с индустриално качество. Резултати

Проведени са опити за установяване влиянието на реагентите върху извличането на сребро от тиокарбамиден разтвор. Лабораторните експерименти са извършени със следните реагенти: железен сулфат с индустриално качество (Ferix 3); разтвори, съдържащи железни катиони; тиокарбамид с индустриално качество. Резултатите от проведените лабораторни експерименти за изследване влиянието на качеството на реагентите са обобщени в Таблица 20 и на Фигура 20.

Таблица 20. Тиокарбамидно излужване за изследване влиянието на качеството на реагентите

Тест №	Използвани реагенти	Съдържание на сребро (Ag) в разтвора, mg/l	Извличане на сребро (Ag), %
1	CS(NH ₂) ₂ , ч.з.а Ferix 3 H ₂ SO ₄ Na ₂ S ₂ O ₅ , ч.з.а	125.4	94.05
2	CS(NH ₂) ₂ , ч.з.а Разтвор на тривалентно желязо H ₂ SO ₄ , Na ₂ S ₂ O ₅ , ч.з.а	62.5	46.88
3	CS(NH ₂) ₂ индустриално качество Ferix 3 H ₂ SO ₄ Na ₂ S ₂ O ₅ , ч.з.а	115	86.25

Забележка: Извличането на сребро е изчислено на база на концентрацията на сребро в разтвора и съдържанието на сребро в изходната суровина (200 g/t). Получените резултати са осреднени от два паралелни теста.



Фигура 20. Изследване влиянието на реагентите при тиокарбамидното излужване

Незадоволителни резултати и ниско извличане на сребро (46.88%) са получени при използване на разтвор, съдържащ Fe^{3+} . Използването на Ferix 3 (железен сулфат с индустриално качество) води до извличане на сребро от 94.05%, съизмеримо с това, получено при използване на $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, ч.з.а. В същото време, при използване на тиокарбамид с индустриално качество, е получено по-ниско извличане – 86.25%.

VI.4. Извличане на сребро от кисел разтвор на тиокарбамид и получаване на междинен сребърен продукт

В лабораторни условия са проведени опити за извличане на сребро от кисел разтвор на тиокарбамид и получаване на междинен сребърен продукт. Експериментите са извършени с еднакъв обем на разтвора, като целта е да се установи най-подходящият метод и оптималното време за получаване на междинен сребърен продукт.

VI.4.1. Използвани реагенти. Методика на изследването. Резултати

Реагентите, прилагани в хода на изследванията са следните:

- ❖ Алуминиев прах, ч.з.а;
- ❖ Железен прах, ч.з.а
- ❖ Цинков прах, ч.з.а;
- ❖ Динатриев сулфид, ч.з.а

Методиката за провеждане на експерименталните лабораторни изследвания, включва:

- ❖ Използван е разтвор (500 ml), съдържащ сребърни йони, получен при тиокарбамидно излужване;
- ❖ Към разтвора са добавени предварително определени количества реагент (Fe прах, Zn прах, Al прах, 20 mM Na_2S , 50 mM Na_2S);
- ❖ Разтворът е агитиран с механични бъркалки;
- ❖ Проби за анализ са взимани на определени интервали от време;
- ❖ Пробите са филтрувани и разтворът (филтратът) е анализиран за сребро.

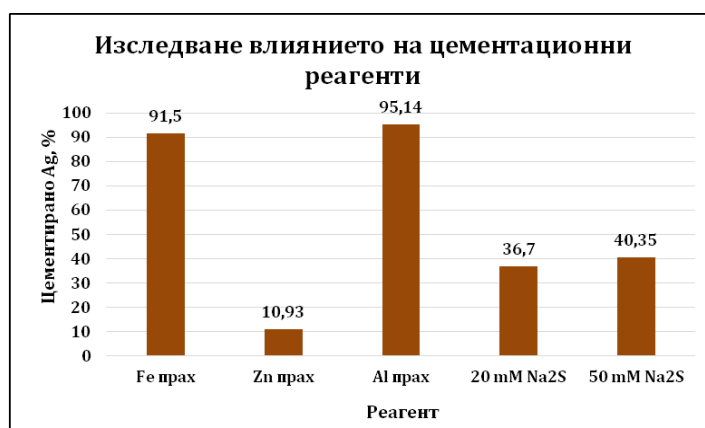
Изследваните реагентни режими са подбрани въз основа на данните от специализирани литературни източници, разглеждащи извличането на сребро от киселинен разтвор на тиокарбамид. Добавен е и съпътстващ реагент Aerodri 104 (повърхностно активно вещество - ПАВ, спомагащо за омекрянето на силно хидрофобния алуминиев прах и подобряващо контакта му с течната фаза). Разтворите са оставени да престоят 24 часа и след това са анализирани.

Резултатите от проведените лабораторни експерименти и използваните реагентни режими са показани в Таблица 21 и на Фигура 21.

Таблица 21. Цементация на сребро от кисел разтвор на тиокарбамид с различни реагенти

Реагент	Съотношение разтворено сребро : цементатор; Количество използван реагент	Време, минути	Концентрация на сребро (Ag) в изходния разтвор, mg/l	Концентрация на сребро (Ag) в крайния разтвор, mg/l	Цементирано (Утаено) сребро (Ag), %
Fe прах	1:12.5	60	82.15	6.98	91.50
Zn прах	1:24	10	82.15	73.17	10.93
Al прах	1:6	120	96.18	4.67	95.14
20 mM Na ₂ S	25 ml	5	82.15	52.0	36.70
50 mM Na ₂ S	25 ml	5	82.15	49.0	40.35

Забележка: Извличането на сребро е изчислено на база на концентрацията на сребро в изходния и крайния разтвор. Получените резултати са осреднени от два паралелни теста.

**Фигура 21.** Изследване влиянието на цементационни реагенти

При проведените лабораторни експерименти, за изследване възможностите за утаяване на среброто, е установено, че най-ефективно е използването на алуминиев и железен прах, с които се постига и най-висока степен на извличане.

Междинният сребърен продукт, утаен чрез използването на цинков прах е изследван с помощта на сканираща електронна микроскопия, в съчетание с EDS анализи (Приложение IV, фиг. 2-17), като основната цел беше да се наблюдават морфоложките особености на цементираната сребро съдържаща фаза.

В цинковия прах под електронен микроскоп се наблюдават агрегати, съставени от финоплочести, люспести частици (Приложение IV, фиг. 2, 6, 14, 15). Извършените EDS анализи на цинковия прах, показват освен наличие на Zn, също и ZnO, вероятно в резултат на окисление по повърхността на цинковите частици, и сравнително неголямо количество Cd (Приложение IV, фиг. 3, 5). Сребърната фаза, утаена върху повърхността на финоплочестите, люспести частици от Zn прах е неравномерно разпределена (Приложение IV, фиг. 6, 14, 15, 16). Срещат се отделни разпръснати, фини, заоблени агрегати, както и струпвания от заоблени, наподобяващи „коломорфни” образувания Ag агрегати (Приложение IV, фиг. 7, 14, 17). Извършените EDS анализи показват наличие в анализирания междинен сребърен продукт на Ag и известно количество Cu. Присъствието в повечето от спектрите на Zn, ZnO и Cd най-вероятно е свързано с подложката от цинков прах, върху която е отложена сребърната фаза (Приложение IV, фиг. 3, 8-13). Наличието на известно количество S в получените EDS – спектри, най-вероятно е резултат от образуването на S, вследствие разлагането на тиокарбамида CS(NH₂)₂, използван за излужване на сребро (Ag) от цинковия кек.

За избор на най-подходящ реагент за извличане на среброто от киселинен тиокарбамиден разтвор, са проведени допълнителни експерименти с алуминиев и железен прах. Получените резултати са показани в таблици 22 и 23 и на фигура 22.

Таблица 22. Цементация на сребро с алуминиев прах от киселинен тиокарбамиден разтвор, съдържащ 94.66 mg/l Ag

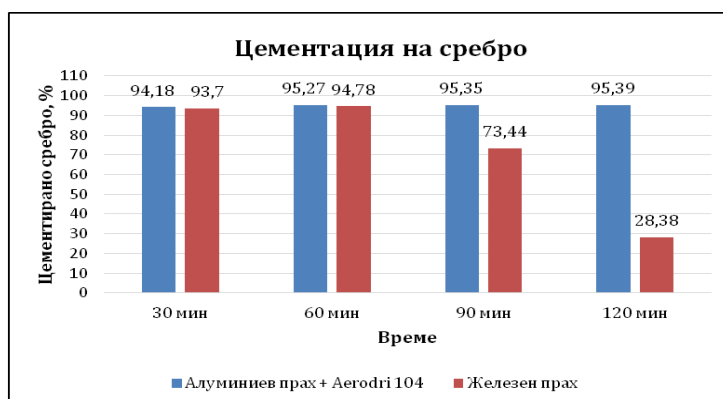
Алуминиев прах + Aerodri 104		
Време, минути	Концентрация на сребро (Ag) в крайния разтвор, mg/l	Цементирано сребро (Ag), %
30	5.51	94.18
60	4.48	95.27
90	4.40	95.35
120	4.36	95.39

Забележка: Извличането на сребро е изчислено на база на концентрацията на сребро в изходния и крайния разтвор. Получените резултати са осреднени от два паралелни теста.

Таблица 23. Цементация на сребро с железен прах от кисел тиокарбамиден разтвор, съдържащ 81.99 mg/l сребро

Fe прах		
Време, минути	Концентрация на сребро (Ag) в крайния разтвор, mg/l	Цементирано сребро (Ag), %
30	5.17	93.70
60	4.28	94.78
90	21.78	73.44
120	58.72	28.38

Забележка: Извличането на сребро е изчислено на база на концентрацията на сребро в изходния и крайния разтвор. Получените резултати са осреднени от два паралелни теста.



Фигура 22. Цементация на сребро от киселинен тиокарбамиден разтвор

При двата метода за получаване на междинен сребърен продукт след 60 минути агитация се установяват извличания около 94-95%, но с цел елиминиране използването на допълнителен реагент е избран методът за утаяване с железен прах. При този метод обаче, след 60-та минута се наблюдава обратния процес, разтваряне на получената сребърна утайка, най-вероятно дължащо се на обръщане на цементационната реакция в резултат на натрупване на железни йони в разтвора.

VI.5. Лабораторни експерименти за оптимизиране цементацията на сребро от киселинен разтвор на тиокарбамид

Лабораторните експерименти за оптимизиране цементацията на сребро от киселинен разтвор на тиокарбамид с железен прах включваха провеждането на следните изследвания:

- ❖ Изследване влиянието на времето на агитация и концентрацията на сребро в разтвора;
- ❖ Изследване влиянието на качеството на използваните реагенти.

VI.5.1. Използвани реагенти. Методика на изследването

Реагентите, прилагани в хода на изследванията са следните:

- ❖ Железен прах, ч.з.а
- ❖ Технически железен прах

Методиката за провеждане на експерименталните лабораторни изследвания, включва:

- ❖ Използван е разтвор, съдържащ сребърни йони, получен при тиокарбамидното излужване;
- ❖ Към разтвора е добавен железен прах ($\text{Ag} : \text{Fe} = 1:12.5$);
- ❖ Разтвора е агитиран с механични бъркалки;
- ❖ Проби за анализ са взимани на определени интервали от време;
- ❖ Пробите са филтрувани и разтворът (филтратът) е анализиран за сребро.

VI.5.2. Изследване влиянието на времето на агитация и концентрацията на сребро в разтвора. Резултати

За установяване влиянието на времето на агитация и на концентрацията на сребро в изходния разтвор върху процеса на цементирането с Fe прах, са проведени лабораторни експерименти с концентрация на сребро в изходните киселинни тиокарбамидни разтвори 127 и 81.8 mg/l. Резултатите от проведените изследвания са показани в таблици 24 и 25.

Таблица 24. Цементация на сребро (Ag) с железен прах и концентрация на сребро (Ag) в изходния разтвор 127 mg/l

Време, минути	Концентрация на сребро (Ag) в крайния разтвор, mg/l	Цементирано сребро (Ag), %
15	60.77	52.15
30	37.15	70.75
45	14.71	88.42
60	7.21	94.32
90	32.64	74.30

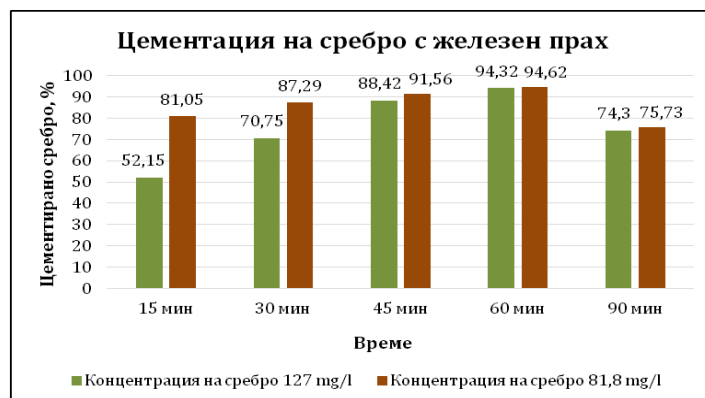
Забележка: Извличането на сребро е изчислено на база на концентрацията на сребро в изходния и крайния разтвор. Получените резултати са осреднени от два паралелни теста.

Таблица 25. Цементация на сребро (Ag) с железен прах и концентрация на сребро (Ag) в изходния разтвор 81.8 mg/l

Време, минути	Концентрация на сребро (Ag) в крайния разтвор, mg/l	Извличане на сребро (Ag), %
15	15.5	81.05
30	10.4	87.29
45	6.9	91.56
60	4.4	94.62
90	19.85	75.73

Забележка: Извличането на сребро е изчислено на база на концентрацията на сребро в изходния и крайния разтвор. Получените резултати са осреднени от два паралелни теста.

На Фигура 23 е представено влиянието на концентрацията на сребро в разтвора върху цементирането му с железен прах.



Фигура 23. Цементация на сребро с железен прах

Резултатите от по-горе представените експерименти дават основание да се обобщи, че:

1. Оптималното време на процеса на цементация е 60 минути.
2. Цементираното сребро е около 94% и при двата теста.
3. При по-разредените разтвори, кинетиката на цементация на среброто е по-бърза.
4. След 60-та минута отново се наблюдава протичане на обратния процес на разтваряне на цементираното сребро.

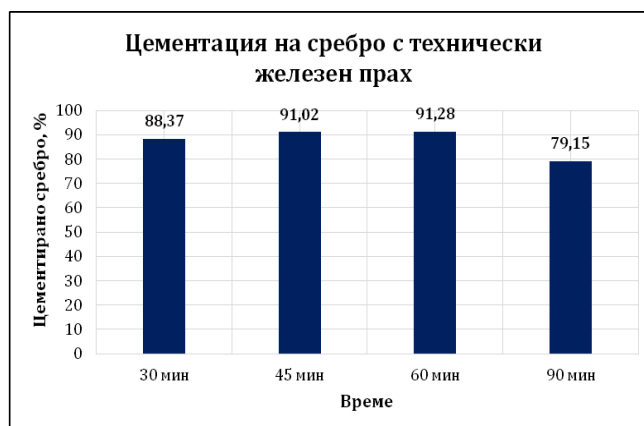
VI.5.3. Изследване влиянието на качеството на използвания железен прах. Резултати

С цел изследване влиянието на качеството на използвания железен прах са проведени експерименти с технически железен прах. Резултатите от проведените лабораторни експерименти са представени на таблица 26 и фигура 24.

Таблица 26. Цементация на сребро (Ag) с технически железен прах и концентрация на сребро (Ag) в изходния разтвор 75.65 mg/l

Време, минути	Концентрация на сребро (Ag) в крайния разтвор, mg/l	Цементирано сребро (Ag), %
30	8.8	88.37
45	6.8	91.02
60	6.6	91.28
90	15.77	79.15

Забележка: Извличането на сребро е изчислено на базата на концентрация на сребро в изходния и крайния разтвор. Получените резултати са осреднени от два паралелни теста.



Фигура 24. Цементация на сребро с технически железен прах

При цементация на сребро с технически железен прах е постигнато 91.28% извличане на среброто от разтвора.

Фигура 25 представя технологична схема за извличане на сребро (Ag) от цинков кек, въз основа на лабораторните резултати.



Фигура 25. Технологична схема за извличане на сребро (Ag) от цинков кек

VII. Обобщени изводи от експерименталните резултати

1. В резултат на проведените химични анализи на цинковия кек е установено, че основните компоненти представени в пробата са: Zn – 18.7 %; Pb – 5.0 %; Cu -1.03 %; Fe – 27.85 % и Ag – 150-200 g/t.
2. Зърнометричният анализ на цинковия кек показва високо съдържание на фини класи в продукта, като класата с едрина под 0.056 mm е преобладаваща в количествено отношение и представлява около 96 %.
3. Определената относителна плътност на цинковия кек е 3.32 g/cm³
4. Основните минерални фази установени в цинковия кек с рентгеноструктурен анализ са: цинков ферит (франклинит), цинков хидросулфат (гунингит), гипс, англезит и плумбозит.
5. Водоразтворимият цинк в цинковия кек присъства под формата на хидратиран цинков сулфат – гунингит (ZnSO₄.H₂O), като съдържанието му варира в границите на 8 - 10%.
6. Концентрацията на цинк в разтворите, получени при извличането на водоразтворимия цинк варира в интервала от около 11 до 22 g/l, като най-високи стойности са получени при суспензия със съдържание на твърда фаза 40%.

7. Практически пълно извличане на водоразтворимия цинк е достигнато след 15 минутна агитация и при суспензия със съдържание на твърда фаза 25%.
8. При тиосулфатното излужване с амониев тиосулфат са получени извличания на сребро от 82.7% и 83.6 %, след съответно 6 и 24 часова агитация.
9. Максималното извличане на сребро при тиокарбамидното излужване от 84.4 % е достигнато след 20 минутна агитация при следните условия pH 1, 10 g/l CS(NH₂)₂ чза, 4 g/l Fe³⁺ (Fe₂(SO₄)₃.9H₂O чза) и 0,5 g/l Na₂S₂O₅ чза. След 20-та минута концентрацията на сребро в разтворите намалява, което се дължи на утаяване на сребърни соли вследствие реакциите на разграждане на тиокарбамида.
10. Извличането на сребро при тиокарбамидното излужване се увеличава с повишаване на температурата, като при 20°C е 84.6%, а при 40°C – 94.3%.
11. Използването на железен сулфат с индустриално качество (Ferix 3) не оказва влияние върху извличането на сребро (94.05%), докато при използването на тиокарбамид с индустриално качество, извличането е по-ниско (86.25%).
12. Високата степен на извличане и много бързите кинетики, определят тиокарбамидното извличане на сребро като по-ефективен и бърз процес в сравнение с тиосулфатното, поради което този метод е избран като основен за последващите тестове.
13. Оптималните условия за тиокарбамидното излужване са:
 - ❖ pH=1
 - ❖ Концентрация на тиокарбамид - 10 g/l
 - ❖ Концентрация на тривалентно желязо - 4 g/l
 - ❖ Концентрация на натриев метабисулфит – 0.5 g/l
 - ❖ Време на излужване – 20 минути
 - ❖ Температура - 40°C
14. Консумациите на реагенти при тиокарбамидното излужване са:
 - ❖ Тиокарбамид – 15 kg/t цинков кек
 - ❖ Ferix 3 – 40.7 kg/t цинков кек
 - ❖ Сярна киселина – 10-15 kg/t цинков кек
 - ❖ Натриев метабисулфит – 0.75 kg/t цинков кек
15. От всички изследвани методи за получаване на междинен сребърен продукт, най-перспективно е използването на железен и алуминиев прах. И при двата метода след 60 минутна агитация цементираното сребро е 94-95 %. С цел елиминиране използването на допълнителен реагент, е избран методът за утаяване с железен прах.
16. При изследване влиянието на концентрацията на сребро в изходния разтвор е установено, че при по-разредените разтвори кинетиката на цементирането на среброто с железен прах е по-бърза, като цементираното сребро е 94% след 60 минутна агитация.
17. При изследване влиянието на качеството на реагентите е установено, че при цементирането на среброто с технически железен прах, цементираното сребро е 91.2 % след 60 минутна агитация.
18. След 60-та минута концентрацията на сребро в разтворите се увеличава и съответно намалява процента на цементираното сребро, което най-вероятно се дължи на обръщане посоката на цементационната реакция.

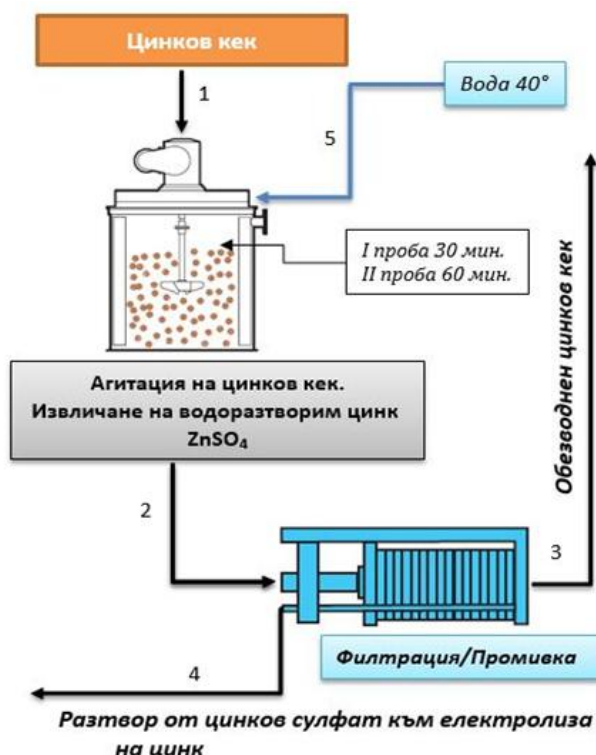
VIII. Разработване на технологична схема за провеждане на промишлени тестове

Базирайки се на проведените лабораторни експерименти са разработени верижна схема на апаратите по операции (Фигура А-I, А-II и А-III) и блок схема с разходните норми на реагентите (Фигура Б-I) за провеждане на промишлени изследвания.

Технологичният процес за тиокарбамидно излужване на сребро и получаване на междинен сребърен продукт, чрез цементирането с железен прах, включва следните последователни операции:

- ❖ Извличане на водоразтворим цинк.

- ❖ Филтрация (твърдо-течна сепарация) – отделяне на разтвора съдържащ цинков сулфат и последващото му подаване на електролиза. Твърдата фаза (филтърен кек) се подава за излужване.
- ❖ Излужване – привеждане на среброто в разтвор, чрез кисело тиокарбамидно разтваряне.
- ❖ Филтрация (твърдо-течна сепарация) – отделяне на разтвора, съдържащ сребърни йони от твърдата фаза с помощта на филтър-преса.
- ❖ Цементация – утаяване на разтвореното сребро, с помощта на железен прах, до получаване на сребърен продукт.
- ❖ Филтрация (твърдо-течна сепарация) – отделяне на междинния сребърен продукт с помощта на филтър-преса.



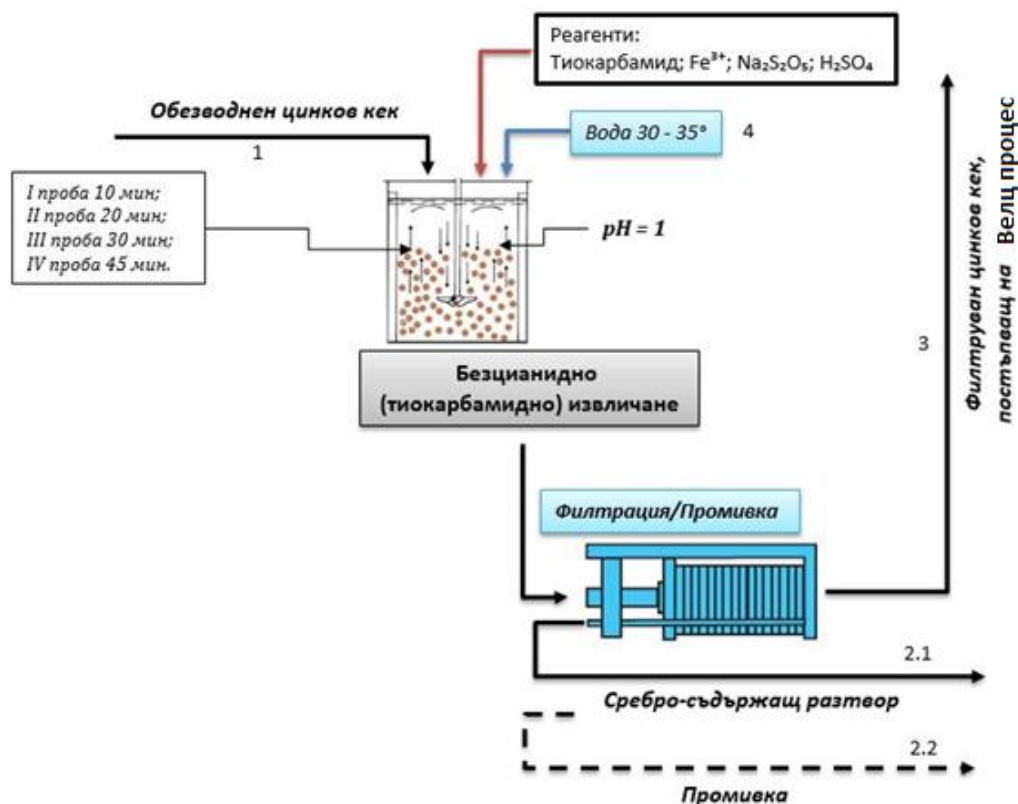
Фигура А-І. Верижна схема на апаратите. Операция № 1 – Извличане на водоразтворим цинк до получаване на разтвор на цинков сулфат

На Фигура А-І е представена верижна схема на апаратите на операция извличане на водоразтворим цинк до получаване на разтвор на цинков сулфат. Определено количество цинков кек се третира с вода, при температура на пулпа 40⁰С и време на агитация 60 минути, с цел разтваряне на водоразтворимия цинк. Пулпът се филтрува във филтър преса, като филтратът (разтвор от цинков сулфат) се подава към цеха за електролиза на цинка. Обезводненият цинков кек се подава за следваща операция безцианидно извличане на сребро.

В таблична форма са представени необходимите анализи на съответните продукти:

Продукт №	Анализ
1, 2, 3, 4	Химически анализ (Ag, Cu, Fe, Zn, Pb, S _{об.} , S _{SO4}), %
1, 2, 4, 5	pH
3	Влажност, %

- ❖ Необходимо количество цинков кек - 16 t;
- ❖ Агитацията на изходния продукт се извършва при съдържание твърда фаза 25/40 %, температура на пулпа 40° и време на агитация 60 min;
- ❖ На 30 и 60 минути се отделят представителни проби от агитационния съд за определяне концентрацията на цинк в разтвора.
На продукти №1, 2, 3 и 4 се определя съдържанието на Ag, Cu, Fe, Zn, Pb, S_{об.}, S_{SO4}.
На продукти №1, 2, 4 и 5 се измерва pH.
На продукт №3 се определя съдържанието на влага.



Фигура А-II. Верижна схема на апаратите. Операция № 2 – Безцианидно извличане на сребро от цинков кек

На фигура А-II е представена верижна схема на апаратите на операция безцианидно извличане на сребро от цинков кек. Обезводненият цинков кек, след извличане на водоразтворимия цинк се обработва за тиокарбамидно извличане на сребро при температура на пулпа 30-35⁰С и постоянно поддържане на pH – 1. Агитацията на обезводнения цинков кек продължава 45 минути. След безцианидното (тиокарбамидно) извличане на сребро, пулпът се филтрува на филтър преса, като филтруваният цинков кек постъпва на велц процес за извличане на цинк от цинковите ферити. Филтратът - разтвор съдържащ сребърни йони, постъпва на следващата операция утаяване на разтвореното сребро.

В таблична форма са представени необходимите анализи на съответните продукти:

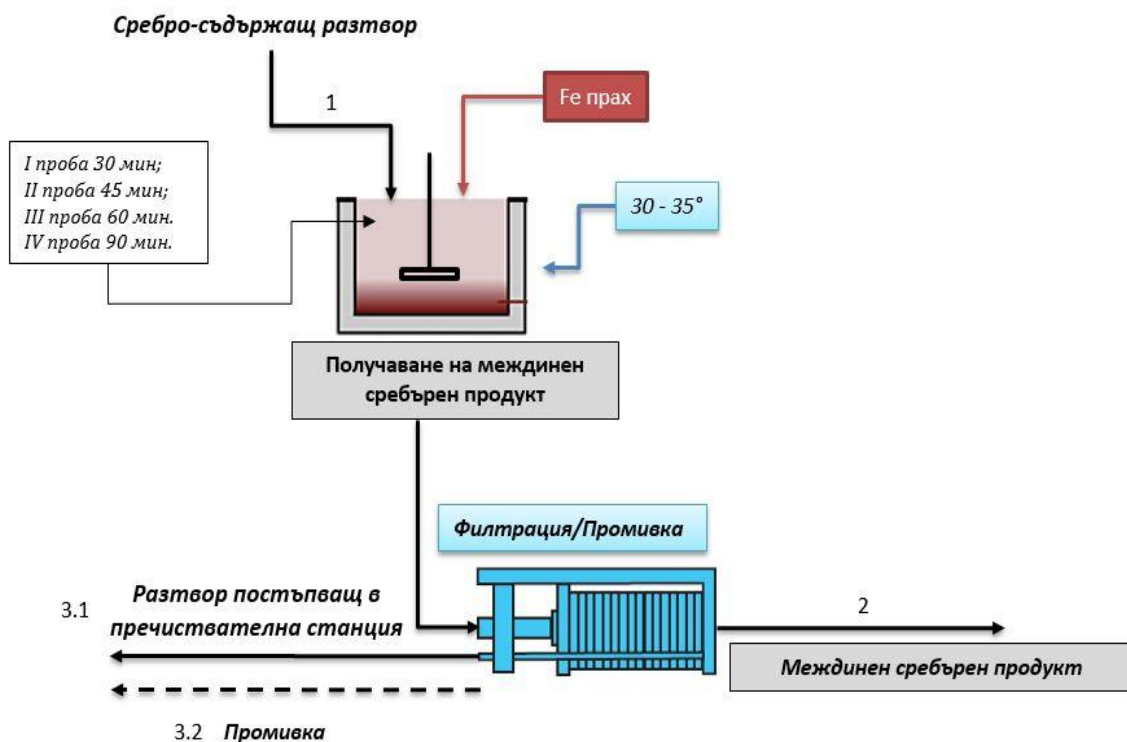
Продукт №	Анализ
1, 2.1, 2.2, 3	Химически анализ (Ag, Cu, Fe, Zn, Pb, S _{об.} , S _{SO4}), % (2.1 – Експресен анализ за съдържание на Ag в разтвора, с цел определяне разхода на железен прах при операция № 3)
2.1, 2.2, 4	pH
3	Влажност, %

- ❖ Необходимо количество обезводнен цинков кек – 12 t (сухи) (3 опита x 4 t);
- ❖ Агитацията на обезводнения цинков кек се извършва в продължение на 45 минути, при съдържание на твърда фаза 40 % и температура на пулпа 30 - 35 °;
- ❖ Необходимо е постоянното поддържане на pH 1;
- ❖ На 10, 20, 30 и 45 минути се отделят представителни проби от агитационния съд за определяне концентрацията на сребро в разтвора.

На продукти №1, 2.1, 2.2, 3 се определя съдържанието на Ag, Cu, Fe, Zn, Pb, S_{об.}, S_{SO4}.

На продукти №2.1, 2.2, 4 се измерва pH.

На продукт №3 се определя съдържанието на влага.



Фигура А-III. Верижна схема на апаратите. Операция № 3 – Извличане на сребро от кисел разтвор на тиокарбамид

На фигура А-III е представена верижна схема на апаратите на операция извличане на сребро от кисел разтвор на тиокарбамид. Цементацията на разтвореното сребро в киселия разтвор на тиокарбамид се реализира в продължение на 90 минути, при температура на разтвора 30-35⁰С, с помощта на железен прах, до получаване на сребърен цемент. Посредством филтрация (твърдо-течна сепарация) се отделя сребърен продукт. Полученият филтрат постъпва в пречиствателната станция.

В таблична форма са представени необходимите анализи на съответните продукти:

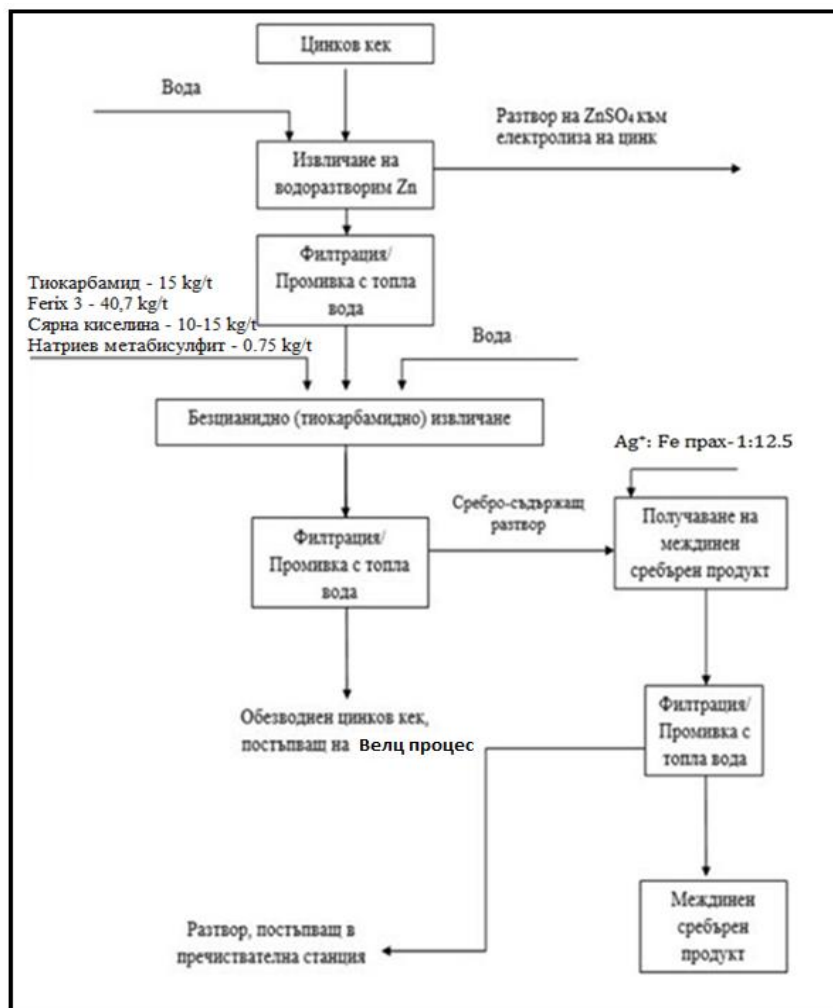
Продукт №	Анализ
1, 2, 3.1, 3.2	Химически анализ (Ag, Cu, Fe, Zn, Pb, S _{об.} , S _{SO4}), %
1, 2	pH

- ❖ Агитацията на киселия разтвор от тиокарбамид се извършва в продължение на 90 минути.
- ❖ На 30, 45, 60 и 90 минути се отделят представителни проби от агитационния съд за определяне концентрацията на сребро в разтвора.

На продукти №1, 2, 3.1, 3.2 се определя съдържанието на Ag, Cu, Fe, Zn, Pb, S_{об.}, S_{SO4}.

На продукти №1 и 2 се измерва pH.

На фигура Б-І са представени оптимизираните разходни норми на необходимите реагенти за безцианидно (кисело тиокарбамидно извличане на сребро) и последващата цементация с железен прах до получаване на сребърен цемент.



Фигура Б-І. Блок схема с разходните норми на реагентите

IX. Обобщени изводи и заключение

Въз основа на научно-приложните резултати, представени в дисертационния труд, могат да се направят следните общозначими изводи:

1. Хидрометалургичната технология за извличане на цинка от сулфидни концентрати и скраб има недостатъци по отношение степента на извличане на цинка и благородните метали. В резултат на хидрометалургичните процеси и технологии се образуват значително количество цинков кек, велц клинкер и други отпадъци. Поради техния сложен състав, наличните към момента изследвания и технологии за тяхната преработка, не са получили промишлена реализация.

2. Базирайки се на извършеният комплексен и задълбочен анализ на методите за извличане на цветни и благородни метали от продукти (руди, концентрати, междинни продукти и отпадъци) на минната и металургична промишленост е установено, че тиокарбамидното и тиосулфатно излужване са най-благоприятни опции на цианидните методи при извличане на благородни метали. При разработването на алтернативните методи, от изключително голямо значение е намаляването на консумацията на реагенти и подобряване извличането на ценния компонент (злато, сребро и др.), което пряко рефлектира върху икономическия и екологичен ефект и се явява иновационен фактор за усвояване на големия икономически потенциал на вторичните ресурси.

3. Въз основа на комплексния подход за изучаване на цинковият кек и продуктите от неговото третиране, включващ зърнометричен, химичен и минераложки анализ е установено, че цинковия кек е трудно обогатим. В настоящия момент цинковият кек се подава за преработка на велц процес, където от цинковите ферити термично се извлича цинк, като се реализират сериозни загуби на сребро, както при велц процеса, така и при флотационната преработка на велц клинкера. За да се минимизират загубите на сребро е необходимо предварителна преработка на цинковия кек за извличане на цветни и благородни метали. Базирайки се на литературни данни е установено, че най-подходящи за извличане на цветни и благородни метали от цинков кек са химичните методи за обогатяване.

4. Въз основа на проведените комплексни минераложки изследвания (микроскопски изследвания в отразена светлина, количествени рентгеноспектрални микроанализи, дифрактометрични рентгеноструктурни анализи и сканираща електронна микроскопия) са установени основните минерални фази в цинковия кек, а именно: цинков ферит (франклинит), цинков хидросулфат (гунингит), гипс, англезит и плумбоярозит. Съдържанието на водоразтворимият цинк в цинковия кек (хидратиран цинков сулфат – гунингит ($\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)) варира в границите на 8 - 10%. В лабораторни условия е постигнато пълно извличане на водоразтворимия цинк от суспензия със съдържание на твърда фаза 25%, след 15 минутна агитация.

5. В лабораторни условия са проведени паралелни експерименти, по два от алтернативните методи на цианидните технологии, за извличане на благородни метали, а именно: тиосулфатно и тиокарбамидно безцианидно излужване на сребро от цинков кек. При тиосулфатното излужване с амониев тиосулфат, амоняк и меден сулфат пентахидрит е постигнато извличане на сребро 83.6 %, след 24 часова агитация. При тиокарбамидното третиране на цинковия кек, максималното извличане на сребро е 84.4 %, след 20 минутна агитация, при следните условия pH 1, 10 g/l $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ ч.з.а, 4 g/l Fe^{3+} ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ч.з.а) и 0,5 g/l $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ч.з.а.

6. Поради много по-бързите кинетики и малко по-високата степен на извличане на сребро от цинковия кек, за последващи експерименти, включващи цементация на сребърните йони е избран тиокарбамидният метод за безцианидно излужване на сребро от цинков кек.

7. Проведени са лабораторни експерименти за установяване на оптималните разходни норми на необходимите реагенти (тиокарбамид, Fe^{3+} 3, сярна киселина и натриев метабисулфит), при тиокарбамидния метод за безцианидно излужване, за реализацията на метода в промишлени условия.

8. За извличане на сребро от кисел разтвор на тиокарбамид и получаване на междинен сребърен продукт са използвани следните реагенти: алуминиев прах, железен прах, цинков прах и динатриев сулфид. Резултатите от проведените експерименти показаха, че най-перспективно е използването на железен и алуминиев прах. При проведените експерименти с използване на цинков прах и динатриев сулфид, цементацията на сребро е много ниска. Най-добри резултати са получени при използването на реагента алуминиев прах, с който се постига най-висока степен на извличане (95.14%). Недостатък при използването на алуминиевия прах е необходимостта от използване на съпътстващ реагент – Aerodri 104 – повърхностно активно вещество, спомагащо за омокряне на силно хидрофобния алуминиевия прах и подобряващо контакта му с течната фаза. Поради тази причина беше избран методът за утаяване на сребърни йони с железен прах.

9. Разработени са технологични схеми по трите основни операции:

- ❖ Извличане на водоразтворим цинк.
- ❖ Излужване на среброто чрез кисело тиокарбамидно разтваряне.
- ❖ Цементация на разтвореното сребро, с железен прах, до получаване на сребърен продукт.

Междинният сребърен цемент би могъл да бъде третиран допълнително до получаване на сплав „Доре” и след това рафиниран.

Заклучение: Трудът представлява научно-приложна разработка, в която са предложени конкретни технологични решения, базирани на проведените лабораторни експерименти, за ефективно технологично управление на междинни продукти на металургичната промишленост.

Х. Научно-приложни приноси

Научно-приложните приноси, реализирани в хода на настоящия дисертационен труд, могат да се синтезират, както следва:

1. Изучен и охарактеризиран е състава на металургичния междинен продукт цинков кек, получаващ в КЦМ АД – гр. Пловдив, в резултат на хидрометалургичната преработка на сулфидни цинкови концентрати и скрап. Установено е, че този продукт е с високо съдържание на много фини класи – 96% фракция под 0.056 mm. Установени са основните минерални фази в цинковия кек: цинков ферит (франклинит), цинков хидросулфат (гунингит), гипс, англезит и плумбоярозит.

2. Изучен е механизма на разтваряне на съдържащия се в цинковия кек хидратиран цинков сулфат – минерална фаза гунингит ($\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Определени и оптимизирани са процесните параметри за пълно извличане на водоразтворимия цинк под формата на цинков сулфат (ZnSO_4). Постигнато е практически пълно извличане на водоразтворимия цинк, при съдържание на твърда фаза на третираната суспензия 25 % и време на обработка 15 минути.

3. Пълното извличане на водоразтворимия цинк е доказано на база комплексната методика, чрез химични анализи на получените разтвори и твърди продукти и минераложки анализи. Установено е, че в дифрактограмите, регистрирани след извличането на водоразтворимия цинк, в които се наблюдават рефлексии на минералните фази - франклинит, гипс, плумбоярозит и англезит, отсъстват линиите с диагностично значение за гуningита ($\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

4. Установен и изучен е механизма на излужване на сребро от цинков кек, при два различни реагентни режима:

- ❖ С амониев тиосулфат, амоняк и меден сулфат пентахидрит;
- ❖ С натриев тиосулфат и амониев сулфат.

При тиосулфатно излужване с амониев тиосулфат, амоняк и меден сулфат пентахидрит е постигнато извличане на сребро от 83.6 %, след 24 часова агитация.

5. Изучени са закономерностите на функциониране на процесът на извличане на сребро с помощта на кисели тиокарбамидни разтвори, при наличие на окислител (Fe^{3+}) и редутор ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), за максимално извличане на сребро от цинков кек. Изведени са оптималните условия за кисело тиокарбамидно извличане: $\text{pH}=1$, концентрация на тиокарбамид - 10 g/l, концентрация на тривалентно желязо - 4 g/l, концентрация на натриев метабисулфит – 0.5 g/l, време на излужване – 20 минути, температура - 40°C.

6. Въз основа на изучените закономерности на функциониране на процесът на извличане на сребро е доказано, че тиокарбамидното извличане на сребро е по-ефективен и бърз процес, в сравнение с тиосулфатното извличане.

7. Определени са факторите, влияещи на процеса цементация на сребро от кисел разтвор на тиокарбамид с различни реагенти: алуминиев прах, железен прах, цинков прах, динатриев сулфид. Постигнато е над 94% цементация на сребро с железен прах, след 60 минутна агитация на разреден (82 mg/l Ag) кисел разтвор на тиокарбамид.

8. Разработена е технология за преработка на цинков кек, включваща следните технологични процеси:

- ❖ Извличане на водоразтворим цинк.
- ❖ Филтрация (твърдо-течна сепарация) – отделяне на разтвора, съдържащ цинков сулфат и последващото му подаване на електролиза. Твърдата фаза (филтърен кек) се подава за излужване.
- ❖ Излужване – привеждане на среброто в разтвор чрез кисело тиокарбамидно разтваряне.
- ❖ Филтрация (твърдо-течна сепарация) – отделяне на разтвора, съдържащ сребърни йони от твърдата фаза с помощта на филтър-преса.
- ❖ Цементация – утаяване на разтвореното сребро с помощта на железен прах до получаване на сребърен продукт.
- ❖ Филтрация (твърдо-течна сепарация) – отделяне на междинния сребърен продукт с помощта на филтър-преса.

Разработени са съответните технологични схеми за получаване на междинен сребърен цемент и разходните норми на необходимите реагенти.

XI. Публикации по дисертационния труд

1. Янкова, Т., М. Ранчев, И. Григорова, И. Нишков, *Безцианидно извличане на благородни метали*, Годишник на МГУ “Св. Иван Рилски”, Том 58, Свитък II, Добив и преработка на минерални суровини, ISSN: 1312-1820, 2015, стр. 103-108.

2. Angelov, T., T. Yankova, M. Ranchev, I. Valchanova, I. Grigorova, I. Nishkov, *Experimental Study for Non-Cyanide Recovery of Silver from Zinc Cake Residue*, In: Proc. of ISWA World Congress, Novi Sad, Serbia, 19-21 September, 2016, pp. 685-697.

3. Angelov, T., T. Yankova, M. Ranchev, I. Valchanova, I. Grigorova, I. Nishkov, *Silver Recovery from Acidic Thiourea Solutions by Cementation and Precipitation Techniques: An Experimental Investigation*, In: Proc. of ISWA World Congress, Novi Sad, Serbia, 19-21 September, 2016, pp. 672-684.

4. Янкова, Т., *Цементация на благородни метали от кисел разтвор на тиокарбамид*, Годишник на МГУ “Св. Иван Рилски”, Том 59, Свитък II, Добив и преработка на минерални суровини, ISSN: 1312-1820, 2016, стр. 95 – 98.

XII. Литература, посочена в автореферата

Янкова, Т., М. Ранчев, И. Григорова, И. Нишков, *Безцианидно извличане на благородни метали*, Годишник на МГУ “Св. Иван Рилски”, Том 58, Свитък II, Добив и преработка на минерални суровини, ISSN: 1312-1820, 2015, стр. 103-108.

Aylmore, M. G., *Alternative lixiviants to cyanide for leaching gold ores*, Minerals Engineering, 8, 2005.

Gavin-Hilson, A.J. Monhemius, *Alternatives to cyanide in the gold mining industry: what prospects for the future?*, J.of Cleaner Production, 14: 12 – 13, 2004.

Peltekov, A.B., B.S.Boyanov, *Synthesis of ferrites from the MeO-Fe₂O₃ (Me=Zn, Cd) system and studing their solubility in H₂SO₄*, University of Plovdiv „Paisii Hilendarski“ – Bulgaria, Scientific Papers, Vol. 38, Book 5, Chemistry, pp. 177 – 188, 2011.