

ЦЕМЕНТАЦИЯ НА БЛАГОРОДНИ МЕТАЛИ ОТ КИСЕЛ РАЗТВОР НА ТИОКАРБАМИД

Теодора Янкова

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София, катедра "Обогатяване и рециклиране на суровини", irena_mt@abv.bg

РЕЗЮМЕ. Бързите темпове на развитие на безцианидно извличане на благородни метали довеждат до необходимостта от изследване на последващите методи за цементацията им. Проучванията на процеса цементация на злато и сребро от кисел разтвор на тиокарбамид най-често се извършват с цинков, алуминев и железен прах, или чрез утаяване с натриев сулфид. В световен мащаб са проведени множество лабораторни тестове за определяне ефективността на тези методи. Получените високи степени на цементация на ценни компоненти дават основание тези методи да се считат за подходящи за използване при конкретни условия.

Ключови думи: цементация, железен прах, тиокарбамид

CEMENTATION OF PRECIOUS METALS FROM ACIDIC THIOUREA SOLUTION

Teodora Yankova

University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia, Department of Mineral Processing and Recycling, irena_mt@abv.bg

ABSTRACT. The rapid development of non-cyanide recovery of precious metals leads to the need of study the follow methods to their cementation. Studies of the process cementation of gold and silver from an acidic thiourea solution are most often carried out with zinc, aluminum and iron powder, or by precipitation with sodium sulphide. Worldwide have been conducted numerous laboratory tests to determine the effectiveness of these methods. The obtained high degrees of cementation of valuable components give reason those methods to be considered suitable for use under particular conditions.

Keywords: cementation, iron powder, thiourea

Въведение

Извличането на благородни метали чрез използване на тиокарбамид е една от най-проспериращите алтернативи на цианидирането. Това се дължи на ниската токсичност на процеса и високата степен на извличане на злато и сребро постигнати чрез него. За успешното прилагане на процеса в промишлени условия съществуват редица ограничения. Като такива могат да се посочат високи разходи за детоксификация, ограничена възможност за рециклиране и не леки за контрол експлоатационни параметри.

Като основен проблем при прилагането на тиокарбамид за извличане на благородни метали се откроява последващата цементация на златните и сребърни йони съдържащи се в разтвора.

Множество процеси са предлагани за извличане на злато и сребро от кисел разтвор на тиокарбамид. Най- популярните от тях са чрез цементация с метали, адсорбция с активен въглен, електролиза, използване на йонно обменни смоли, утаяване чрез динатриев сулфид.

Целта на настоящото изследване е изучаване ефективността на методи за извличане на благородни метали от кисел разтвор на тиокарбамид. Направен е кратък обзор на световния опит при тяхното прилагане.

Извличане на благородни метали след цианиране

В световната практика се прилагат три метода за извличане на благородни метали след цианиране:

- Класическа схема, която включва разделяне на течната фаза от твърдата, чрез противоточна декантация или филтрация, избистряне и обезкислородяване на разтворите и утаяване на благородните метали с цинков прах, в присъствие на оловни соли като катализатор;
- Използване на йонообменни смоли за сорбция на благородните метали от разтвори или директно от пулпа;
- Адсорбция на благородни метали с активни въглища (Балтов, 2012).

Класическата схема за утаяване на благородни метали с цинк е прецизно разработена във всички стадии и обезпечава високи показатели при извличане на злато и сребро от разтворите. В много случаи освободените от благородни метали разтвори съдържат злато до 0.01 mg/l. Недостатъчно избистрените разтвори водят до намаляване на извличането на благородни метали и до влошаване на качеството на получените цинкови утайки (Фишман и др., 1976).

Използването на йонообменни смоли не е навлязло в масовата практика поради:

- Необходимостта от синтезиране на смоли със селективна способност и капацитет по отношение на благородни метали;
- Сложността на схемите и апаратурното оформление на цикъла елюция, при използване на сравнително неселективни смоли;
- Високия разход и високата цена на смолите;
- Проблеми при регенерация и многократно използване (Балтов, 2012).

През последните десетилетия в технологичните схеми навлиза процеса на адсорбция на благородни метали, разтворени в цианови разтвори, с помощта на активен въглен.

Механизмът на адсорбция на злато от активен въглен е изучаван дълго време, като съществуват три основни теории които обобщават наблюденията по този въпрос (Nicol, 1979).

- Златото се адсорбира като аурисианиден комплекс, задържано от електростатичната му Ван дер Ваалсова връзка.
- Златото преминава от аурисианиден комплекс в златен цианид (AuCN) и се адсорбира в този вид.
- Златото се редуцира до метално и като такова се адсорбира на повърхността на активния въглен.

Процесът на използване на активен въглен се прилага в практиката в три различни модификации, които носят названията: „въглен в пулп“, „въглен в излужването“ и „въглен в колони“ (Балтов, 2012).

Качеството на използваните активни въглища, по-точно тяхната механическа устойчивост, селективност и капацитет са от решаващо значение за прилагането им при цианирането. Значително по-добри са тези показатели на въглищата, получени от черупки на кокосови орехи. Обща характеристика на тези въглища е показана на табл.1 (Nicol, 1979).

Методите за извличане на благородни метали съдържащи се в цианидни разтвори, успешно се прилагат и при извличането им от кисел разтвор на тиокарбамид. Проведени са редица проучвания за определяне на тяхната ефективност.

Таблица 1

Някои физични свойства на активен въглен

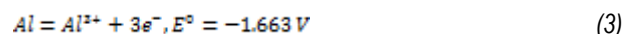
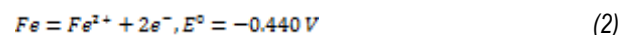
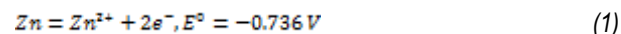
Параметър	Мерна единица	Стойност
Обща площ	m^2/g	1150-1250
Действителна плътност	g/cm^3	2.0-2.2
Насипна плътност		0.45-0.48
Обем на порите в частиците	cm^3/g	0.70-0.80
Незаета обем пространство	%	38-42
Специфична топлина при 100°C	$\text{kcal}/\text{kg}/1^\circ\text{C}$	0.20-0.25
Пепелно съдържание	%	1-4
Размер	mm	3.36-1.68
Твърдост	%	95-99

Извличане на благородни метали чрез цементация след тиокарбамидно излужване

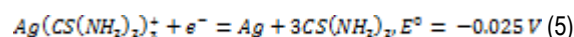
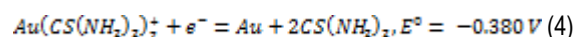
Цементация на злато с използване на цинков прах не е подходящ при тиокарбамидни разтвори тъй като отделянето на водород довежда до висока киселинна консумация (Simpson, et al., 1982). При провеждане на процеса цементация на злато и сребро от кисел разтвор на тиокарбамид се използват следните метали: алуминий, желязо и олово. Всеки от използваните метални елементи се намира преди златото и среброто в реда на относителна активност на металите. Това е предпоставка да ги изместват от техните соли и да протече процеса цементация.

Както е известно, електрохимичните полуреакции на цементация на злато и сребро от кисел разтвор на тиокарбамид са следните:

- За реакциите протичащи на анода



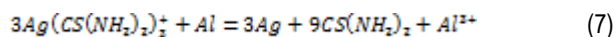
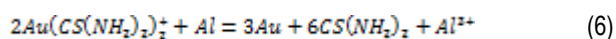
- За реакциите протичащи на катода



Скоростта на цементиране на злато и сребро, се очаква да бъде пропорционално на площта на металния прах и също така пропорционално на разликата в концентрацията на злато и сребро между разтвора и металната повърхност (Lee, et al., 1996).

Използване на алуминиев прах

Електрохимичните полуреакции за цементация на злато и сребро от кисел разтвор на тиокарбамид посредством използване на алуминиев прах са следните (Lee, et al., 1996):

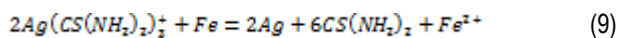
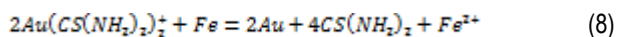


Най-обширни проучвания за цементация с алуминий са извършени във факултета по минерални технологии на BRGH, Франция (Van Lierde, et al., 1982). Авторите представят ефекта на времето, температурата и концентрацията на алуминиев прах върху цементацията на злато, сребро и други елементи. Според получените от тях резултати, златото се цементира по-бързо при температура 70°C и при малък разход на алуминиев прах, докато за цементация на сребро е необходимо по-голям разход на алуминий. Изследваният от тях кисел разтвор е съдържал следните количества ценни компоненти: Au от 15 до 20 ppm и Ag от 30 до 50 ppm. По време на проведените тестове са получени следните извличания: Au от 97.2 до 99.5% и Ag от 90.5 до 94% (Raudsepp, 1987).

Използване на железен прах

Оловото и желязото проявяват сходни екстракционни свойства, но оловото притежава предимства по отношение на кинетика на цементацията, по-ниска консумация на реагент и по-ниски капиталови вложения (Lee, et al., 1996).

Електрохимичните полуреакции за цементация на злато и сребро от кисел разтвор на тиокарбамид посредством използване на железен прах са следните (Lee, et al., 1996):



Освободените от анодната полуреакция електрони се придвижват през железния електрод към съседните, положително заредени сребърни участъци. Тези некомпенсирани отрицателни заряди се насочват и разполагат на границата Ag-електролит и участват в образуването на двоен електричен слой с отрицателен заряд на металната повърхност, привличащ положителни йони от електролита. Така, върху повърхността на сребърните зародиши, постъпващите от желязото електрони се приемат (усвояват) от Ag йони. Поради голямото електродвижещо напрежение ($E_{ДН} = 24.1$ V) на така образуваните галванични елементи, върху желязната повърхност започва бързо нарастване на сребърните отлагания. С течение на времето реалната площ, както на катодните, така и на анодните участъци нараства, а съотношението между тях зависи от морфологията на израстващите при цементацията сребърни депозити. Именно морфологията на отложенията има водеща роля в кинетиката на цементационните процеси. Образоващите се депозити могат да бъдат плътни и гладки или дендритни, и с ниска адхезия към реакционната

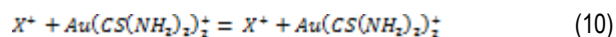
повърхност. За разлика от плътните, блокиращи повърхността отлагания, тези с дендритна структура ускоряват кинетиката на процеса. Колкото повече се развива във времето катодната повърхност, толкова повече се облекчава катодната реакция, поради по-лесен достъп на сребърни йони от разтвора до повърхността. При дифузионен или смесен дифузионно-кинетичен контрол на реакцията на отлагане на сребро, по-развитата повърхност ще доведе до намаляване на катодната поляризация, увеличаване на скоростта на цементация и вероятно до изместване на смесения потенциал в положителна посока. Следователно, кинетиката на цементацията се влияе силно от промяната на морфологията на депозита с времето, което се определя преди всичко от природата и концентрацията на присъстващите в разтвора вещества, температурата и електродвижещото напрежение на действащите на повърхността микрогалванични елементи. Най-общо може да се твърди, че колкото по-голямо е електродвижещото напрежение (потенциалната разлика между анодната и катодната полуреакция) на галваничния елемент, толкова по-бързо и с по-фина дендритна (порьозна) структура ще нарастват сребърните кристали (Петрова, 2014).

Йонообменни смоли

Йонообменните смоли обикновено проявяват неселективни характеристики за адсорбция, което усложнява десорбцията на злато и сребро и може да отрови смолите и да доведе до замърсяване на елюата.

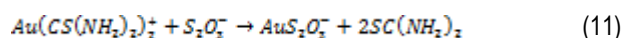
Методът за зареждане със злато и сребро от беден разтвор на тиокарбамид може да бъде съвместим с процедурата на елюиране и да бъде използван при извличането на злато. Това трябва да бъде лесна и за предпочитане доказана технология.

Златото може да се десорбира от йонообменни смоли или чрез химична реакция или чрез изместване. При методите с използване на химична реакция, златните комплекси на смола се разлагат и се формира злато, а смолата се отмива (Stofkova et. al, 2002). Механизмът за обмен е следния:



където: X^+ е йонната форма на смолата.

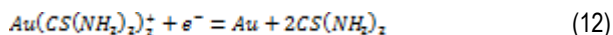
Елюирането на злато е лиганд - обменен процес, когато тиокарбамидният лиганд се заменя с тиосулфат. Анионният комплекс $AuS_2O_3^-$ се формира в зависимост от следната реакция:



Реакциите се стремят към получаване на стабилния комплекс $AuS_2O_3^-$ със стабилитетна константа $\log\beta=26$. Стабилитетната константа на комплекса $Au(CS(NH_2)_2)_2^+$ е $\log\beta=22$.

Електролиза

Утаяването на злато от кисел разтвор на тиокарбамид чрез електролиза се осъществява по следната реакция:

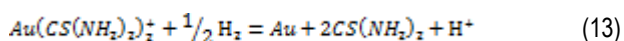


Това е дифузионно контролирана реакция с катодна потенциал вариращ от -0.15 до -0.35 V. Ако катодния потенциал се увеличи от -0.5 до -0.6V, отлагането на злато ще протече заедно с отделянето на водород. Образуват се неидентифицирани полимери, свързани с наличието на глюконат или цитратни йони в разтвора, което е проблем при използването на киселинни цианидни разтвори (Muiner, 1969), когато се използва тиокарбамид се наблюдава отделяне на водород (Groenewald, 1977).

Тиокарбамидът не пряко допринася за катодна реакция на златото, но неговият окислен продукт, формамидин дисулфид може да намалява на катодната повърхност. Необходимо е да се отдели анодна и катодна камера в електролитната клетка, за да се избегне включването на сярата в получената златна пластинка и да се предотврати разпадането на злато от оксиданти, образувани на катод (Groenewald, 1977).

Понижаване на налягането

Този метод е познат при утаяване на платина, родий, паладий и сребро (Findlay, 1982), (Webster et al., 1957). Макар че не е възможно да се отделят благородни метали от цианидни разтвори поради стабилността на комплексите, използването му за утаяване на благородни метали от разтвори на тиокарбамид е успешно. Редукцията на злато (I) тиокарбамиден комплекс от кисел разтворна тиокарбамид протича по следната реакция:



Реакцията се катализира от платина и никел. Има данни за 98% утаяване на злато за един час при използване на платина. Наличието на излишък от тиокарбамид в разтвора влияе неблагоприятно върху утаяването на злато (Fitzpatrick, 1997).

Заклучение

В настоящата разработка е направен кратък обзор на най-обещаващите методи за извличане на благородни метали от кисел разтвор на тиокарбамид. Въпреки значителния брой на проведените лабораторни изследвания, повечето, ако не всички от посочените, показват някои ограничения, които биха възпрепятствали съвременното им приложение в минната, металургичната и други промишлености. Провеждането на процеса цеметация, например все още е не достатъчно изучено за дадените условия, което води до ограничаване на приложението му, за това допринасят и не леките 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, цеметацията посредством използване на алуминиев или железен прах изглеждат като най-благоприятни опции за извличането на благородни метали от кисел разтвор на тиокарбамид. Въпреки това, при разработването на тези методи, от изключително голямо значение е намаляването на консумацията на реагенти и подобряване извличането на ценния компонент (злато, сребро и др.).

Литература

- Балтов, И., И. Дончев, *Георесурси и технологии за преработка на златни и златосъдържащи руди в България*. С., Геология и минерални ресурси, 2012.
- Петрова, Т., *Извличане на метали от водни разтвори в магнитно-асистиранни слоеве*. Автореферат, 2014.
- Фишман, Н., В. Зеленов, *Практика обогатения руд цветных и редких металлов*. Изд Недра, 1967.
- Findlay, M., *The Use of Hydrogen to Recover Precious Metals*. Precious Metals, M.I. El Guinday, Pergamon Press, Toronto, 1982.
- Fitzpatrick, F. *Solvent impregnated resins for the recovery of gold from gold (I) thiourea solutions*. A thesis, 1997.
- Groenewald, T. *The Dissolution of Gold in Acidic solutions of Thiourea*. Hydrometallurgy, Vol. 1, 1976
- Lee, H., Sung Gyu Kim, Jong Kee Oh, *Cementation behavior of gold and silver onto, Zn, Al, and Fe powders from acid thiourea solutions*, Canadian Metallurgical Quarterly, 36, 1997.
- Nicol, M., The adsorption of dissolved on activated charcoal in Nimcix contactor. JSAIMM, 12, 1979.
- Raudsepp, R., *proc. Int. Symposium on Crystallization and Precipitation*, Saskatoon, 1987.
- Stofkova, M., M. Stofko, *Ion exchange resin use for Au and Ag separation from diluted solutions of thiourea*. METABK, 41, 2002
- Muiner, G. B., *Polymer Codeposited with Gold During Electroplating*. Plating, Vol. 56, 1969.
- Van Lierde, A., P. Ollivier and M.V. Lesoille, *Development du Nouveau Proc.d. de Traitement pour le Minerai de Salsigne*, Ind. Min., Les Tech. Vol. 1a, 1982.
- Homogeneous Catalytic Activation of Molecular Hydrogen in Aqueous
- Webster A. H., J.V. Halpern, *Solutions by Silver Salts. III. Precipitation of Metallic Silver from Solutions of Various Silver Salts*. Journal of Physical Chemistry, Vol. 61, 1957.

Статията е препоръчана за публикуване от кат. "Обогатяване и рециклиране на суровини".