

Barbara KOŁODZIEJ *

NOWE TENDENCJE W HYDROMETALURGII SREBRA

Przedstawiono nowe niekonwencjonalne technologie ługowania surowców naturalnych srebra roztworami cyjanków; "heap leaching" i "dump leaching". Omówiono badania ługowania srebra i jego związków zawartych we wtórnych surowcach mineralnych utleniających roztworami chlorków. Wykazano dużą efektywność roztwarzania srebra w roztworach CuCl_2 w temperaturach podwyższonych.

1. Wstęp

Wzrost cen srebra, notowany w drugiej połowie lat siedemdziesiątych, jak i coraz to nowe możliwości jego zastosowań (katalizatory, fotochromowe własności związków srebra, ogniwa srebrowe) [1] spowodował ponowny intensywny rozwój badań mających na celu intensyfikację znanych już metod otrzymywania srebra oraz opracowanie nowych sposobów jego pozyskiwania ze szczególnym uwzględnieniem procesów hydrometalurgicznych [2].

W prezentowanej pracy przedstawiono;

- nowe, niekonwencjonalne technologie ługowania surowców naturalnych srebra roztworami cyjanków,
- badania nad zastosowaniem innych, nietoksycznych czynników ługujących srebro i jego związki,
- badania własne nad roztwarzaniem srebra w chlorkowych roztworach utleniaczy.

Zastosowanie odpowiedniej metody ługowania w procesach hydrometa-

* Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej

lurgicznej przeróbki rud i mineralnych surowców wtórnych (np. wypałki pirytowe) srebra uzależnione jest od postaci mineralogicznej w jakiej występuje ono w surowcu. W złożach naturalnych srebro może występować zarówno w postaci rodzimej (Ag) jak i w postaci takich minerałów jak: argentyt (Ag_2S), kerargiryt (AgCl), embolit (AgCl , AgBr), bromargiryt (AgBr).

Minerały powyższe zawierają tzw. srebro ługowalne. Są to związki srebra łatwo rozpuszczające się w roztworach cyjanku sodu (potasu) w obecności tlenu. W odniesieniu do tych surowców srebra stosuje się na skalę przemysłową znaną metodę ługowania cyjankowego. Nowością tego procesu są ekonomiczne i proste rozwiązania technologiczne ługowania i odzysku srebra z roztworów.

Oprócz wyżej wymienionych minerałów srebro często towarzyszy rudom arsenopirytowym, pirytom, rudom antymonu i cynku, a także pirotynom. Wykorzystanie tych rud pod kątem obecnego w nich srebra wymaga operacji wstępnej - prowadzącej do możliwie całkowitego utleniania zasadniczego składnika rudy. Najczęściej proces taki realizuje się poprzez prażenie utleniające [3]. W odniesieniu do pirytów srebronośnych znane są także bardzo efektywne metody utleniania biochemicznego przy użyciu bakterii *ferrobacillus ferrooxidans* [4].

Wstępne utlenianie rud prowadzi do przeobrażenia trudno rozpuszczalnych form mineralnych składników w postaci łatwiej ługowalne, a tym samym daje możliwość chemicznego wzbogacenia rud zawierających srebro. Wzbogacenie chemiczne polega na wyługowaniu jak największej ilości składników towarzyszących minerałom srebra bez naruszania tych ostatnich.

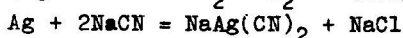
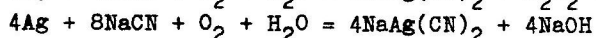
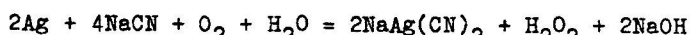
Odpad po ługowaniu wzbogacony już w srebro można poddać dodatkowo flotacji i otrzymać koncentrat srebronośny [5,6].

Ciekawy sposób odzysku srebra z rud cynkowo-pirytowych zawierających Zn-19,6 %, Fe-26,7 % oraz Ge-80, Ag-100 i In-255 g/tonę przedstawił Predak i Vacler [5]. Podczas ługowania tych rud (H_2SO_4) do pulpy dodaje się ZnS. Wyługowane srebro wytrąca się ponownie na siarczku cynku. Fazę stałą oddziela się od roztworu i poddaje flotacji celem otrzymania koncentratu ZnS (wraz z wytrąconym na nim srebrem). Z uzyskanego koncentratu odzyskuje się 72,8 % srebra.

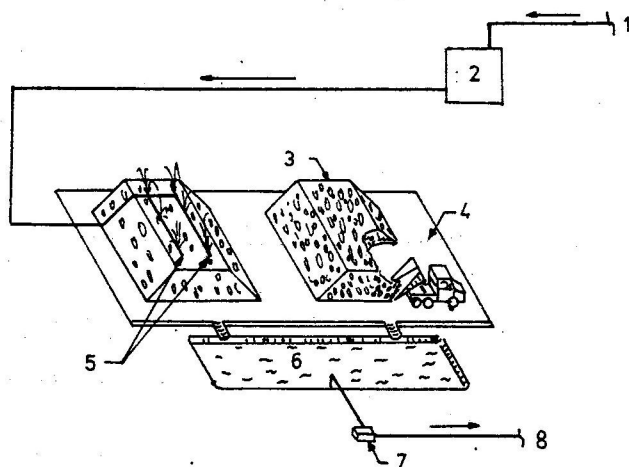
Raynolds i Williams [7] podali metodę odzysku srebra z pozostałości po chlorkowym ługowaniu koncentratu ołowiowego o składzie; 18 % Pb, 26,2 % Zn, 0,54 % Cu, 0,029 % Sn i 14,4 % Fe oraz 5,1 oz/tonę Ag. Pozostałość poddawano ponownie ługowaniu chlorkowemu roztworem NaCl o stężeniu 250 g/l w temperaturze 80-85° C. Zawarte w roztworze srebro wytrącano cementując je cynkiem. Odzysk srebra z koncentratu ołowiowego wynosił 79,2 %.

2. Cyjankowe ługowanie rud srebronośnych

W Stanach Zjednoczonych na skalę przemysłową stosowane są dwie technologie ługowania rud zawierających srebro: "heap leaching" - "ługowanie w przyzmach" oraz "dump leaching" - "ługowanie w wyrobisku" [8]. W obu stosowanych technologiach czynnikiem ługującym jest roztwór cyjanku sodu o stężeniu 0,5 g NaCN/kg. Ługowanie przebiega zgodnie z następującymi reakcjami:



Istotny jest udział tlenu w tych reakcjach, stąd roztwór ługujący musi być wysycony tlenem, bądź wymagane jest specjalne natlenianie złoże poddawane ługowaniu. Efektywność procesu ługowania zależy też od pH roztworu ługującego. Optymalne pH wynosi od 9 do 11. Uzyskane jest ono przez dodatek do roztworu ługującego wapna (CaO) lub sody kaustycznej (NaOH) w ilościach od 0,25 do 0,5 g/kg roztworu ługującego.



Rys. 1. Schemat technologiczny ługowania w przyzmach
1 - roztwór po odzysku srebra, 2 - przygotowanie roztworu ługującego,
3 - przyzma, 4 - podłoże, 5 - zraszanie roztworem, 6 - zbiornik roztworu po ługowaniu, 7 - pompa, 8 - roztwór do odzysku srebra

Fig. 1. Heap leaching system
1 - barren solution from processing plant, 2 - solution make up tank,
3 - heap, 4 - leaching pad, 5 - solution sprays, 6 - pregnant effluent solution, 7 - pump, 8 - to processing plant

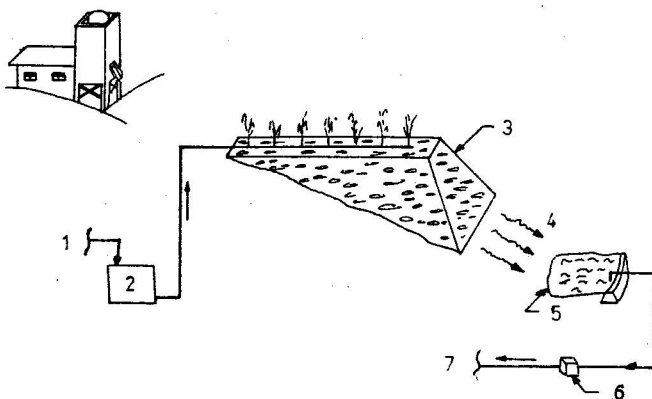
"Heap leaching". Zasadę metody "heap leaching" przedstawia rys. 1. Istotą tej metody jest to, że ługowany surowiec usypuje się w przyzmy, które zraszane są roztworem cyjanku sodu. Najważniejsze w tej metodzie jest odpowiednie wykonanie podłoża na którym usypywane są przyzmy.

Powinno ono:

- bezwzględnie zabezpieczać przed penetracją roztworu cyjankowego poza wytyczony obszar,
- zaopatrzone być w odpowiedni system drenów, które odprowadzać będą roztwór po ługowaniu do przygotowanego zbiornika,
- posiadać odpowiednią wytrzymałość mechaniczną, aby możliwe była praca sprzętu mechanicznego usypującego przyzmy.

Pryzmy usypywane są z przywiezionej z wyrobiska rudy, którą często poddaje się domieleniu, celem uzyskania ziarna mniejszego niż 6 mm. Wymiary usypanych przyzm wynoszą odpowiednio: 7 m długości, 1 m szerokości i 3 m głębokości. Wyługowane przyzmy bądź usuwa się z podłoża, bądź, o ile wykazują zadawalającą jeszcze przepuszczalność dla roztworu ługującego, stanowią spodnią warstwę nowej partii świeżej rudy.

Często celem poprawy przepuszczalności ługowanego na przyzmy surowca świeżo skruszoną rudę miesza się z cementem portlandzkim w ilości od 2,5 do 7,5 g/kg rudy i taką ilością wody, by wilgotność pulpy wynosiła 8-16 %. Rudę poddaje się aglomeracji mechanicznej. Tak przygotowaną rudę, usypaną w przyzmy, po 72 godzinach od aglomeracji poddaje się ługowaniu. Stwierdzono, że aglomeracja znacznie skraca czas ługowania, zmniejsza zużycie cyjanków i zwiększa stopień wyługowania srebra.



Rys. 2. Schemat technologiczny ługowania dołowego
1 - roztwór po odzysku srebra, 2 - przygotowanie roztworu ługującego,
3 - wyrobisko, 4 - roztwór po ługowaniu, 5 - zbiornik roztworu po ługowaniu, 6 - pompa, 7 - roztwór do odzysku srebra

Fig. 2. Dump leaching system
1 - barren solution from processing plant, 2 - solution make up tank,
3 - waste rock dump, 4 - pregnant solution drainage, 5 - effluent collection pond, 6 - pump, 7 - to processing plant

"Dump leaching". Zasadę metody "dump leaching" przedstawiono na rys. 2. Istotą tej metody jest to, że w odróżnieniu do "heap leaching" nie wymaga transportu rudy z wyrobiska oraz specjalnego przygotowania podłoża do ługowania. Jednakże stosowanie tej metody możliwe jest tylko wówczas, gdy naturalna warstwa podłoża graniczącego z rudą w wyrobisku będzie mogła zabezpieczyć przed przedostawaniem się roztworu ługującego do wód gruntowych. Stąd metoda ta, mimo, że jest tańsza, stosowana jest rzadziej.

Roztwór po ługowaniu zarówno w metodzie "heap" jak i "dump" gromadzony jest w specjalnych zbiornikach, z których kierowany jest do odzysku srebra. Srebro z roztworów cyjanowych odzyskuje się dwoma metodami: pierwsza to cementacja srebra cynkiem metalicznym, druga sorpcja srebra na węglu.

Dalsza przeróbka półproduktów uzyskanych w obu metodach celem uzyskania czystego srebra prowadzona jest znanymi metodami. Średnia wydajność odzysku srebra w powyższych technologiach wynosi 65-70 %.

3. Tiomocznik i utleniające roztwory chlorkowe - jako czynniki ługujące srebro

Wysoka toksyczność cyjanków bardzo często ogranicza możliwość stosowania ich w procesach ługowania srebra. Stąd prowadzone są bardzo intensywne badania nad zastosowaniem innych równie efektywnych jak cyjanki czynników ługujących srebro i jego związki.

Dużo uwagi w pracach badawczych poświęcono tiomocznikowi jako temu czynnikowi kompleksującemu srebro, który w obecności utleniaczy, np. soli żelazowych okazał się dobrym roztworem ługującym srebro rodzime i minerały srebra zawierające tzw. srebro ługowalne [9, 10, 11]. Jednakże metoda ta nie jest jeszcze stosowana w większej skali.

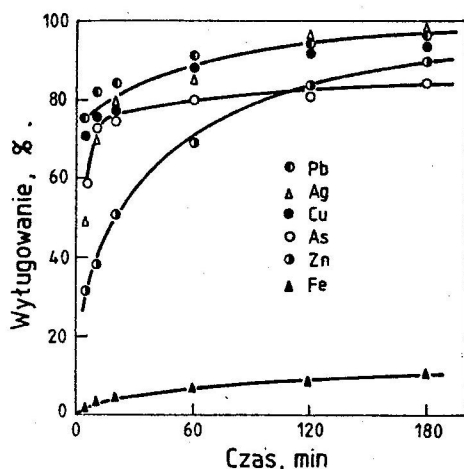
Inną możliwością odzysku srebra z jego surowców są metody ługowania chlorkowego, w których stosowane są stężone roztwory chlorków alkalicznych (jedną z metod podana we wstępie [7]), bądź roztwór kwasu solnego z rozpuszczonym w nim wolnym chlorem (Cl_2). Nunez Alveres i Vinals Olia [12] przedstawili metodę odzysku srebra, złota, miedzi i ołowiu oraz cynku i arsenu z wypazków piritowych przy użyciu roztworu $\text{HCl}-\text{Cl}_2$ jako czynnika ługującego. Wypałki piritowe stanowiły odpad po przeróbce piritów stosowanych do produkcji H_2SO_4 . Skład chemiczny wypazków piritowych podano w tabeli 1.

Ługowaniu poddawano surowiec, którego uziarnienie było mniejsze od $90\text{ }\mu\text{m}$. Temperatura ługowania wynosiła $90-100^\circ\text{C}$, a stosunek faz stałej do ciekłej 1:5. Czynnikiem ługującym był 1M roztwór kwasu solnego,

Tabela 1

Skład chemiczny, %, wypałów pirytowych

Fe	S	Zn	Cu	Pb	As	Sb	Ag	Au	SiO ₂
52,5	2,0	3,0	0,97	1,5	0,51	0,04	45 · 10 ⁻⁶	1,4 · 10 ⁻⁶	8,6



Rys. 3. Ługowanie roztworem Cl₂-HCl: wylugowanie pierwiastków w funkcji czasu (stosunek faz 1:5, 90° C, 300 obr/min, 1 g Cl₂/min, 1 M HCl)

Fig. 3. Cl₂-HCl treatment: extraction of elements as a function of time (wt solid/wt liquid 1:5, 90° C, 300 rev/min, 1 g Cl₂/min, 1 M HCl)

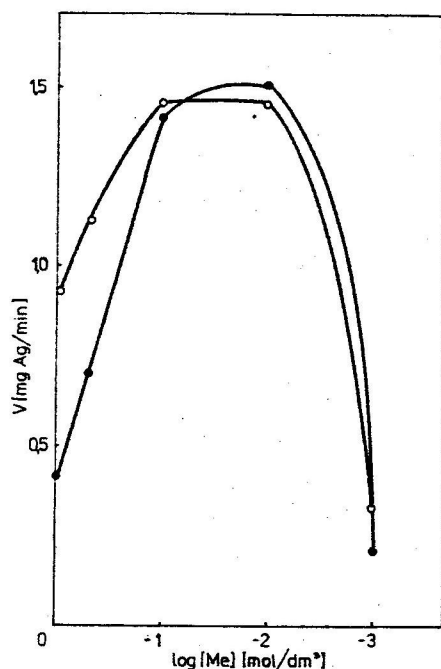
przez który przepływał chlor gazowy. Szybkość przepływu wolnego chloru określono jako 1 g Cl/min. Takie warunki ługowania zapewniały; maksimum odzysku Cu, Zn, Pb, As, Au, Ag; minimalną rozpuszczalność Fe, minimalne zużycie Cl₂ i HCl, maksymalną wydajność ługowania. Rezultat procesu ługowania przedstawiono na rys. 3. Stosowany w powyższej pracy czynnik ługujący jest interesujący z uwagi na wysoki potencjał utleniający układu Cl₂/Cl = 1,39 V i równoczesne zdolności kompleksujące jonów chlorkowych.

4. Roztwarczanie srebra w roztworach chlorku żelazowego i chlorku miedziowego

Z uwagi na dużą efektywność ługowania srebra jaką powinny charakteryzować się roztwory utleniaczy o własnościach kompleksujących podjęto badania roztwarzania srebra w kwaśnych roztworach chlorku żelazowego i chlorku miedziowego.

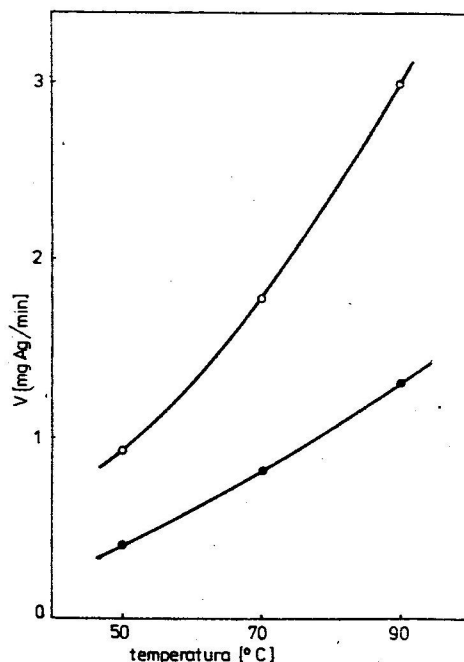
Badano wpływ temperatury i stężenia FeCl₃ i CuCl₂ na szybkość roztwarzania srebra metalicznego. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że chlorek miedziowy jest bardziej efektywnym czynnikiem roztwarzającym srebro niż chlorek żelazowy. Na potwierdzenie powyższego wnio-

sku na rys. 4 przedstawiono porównania wyznaczonych szybkości rozpuszczania srebra w roztworze chlorku miedziowego i żelazowego o zmiennym stężeniu w temperaturze 50° C. Różnice w szybkości rozpuszczania srebra w tych roztworach są jeszcze większe w wyższych temperaturach. Na rys. 5 pokazano wpływ temperatury na szybkość rozpuszczania srebra w roztworach, w których stężenie chlorku miedziowego wynosiło 0,92 M, stężenie chlorku żelazowego 1M a sumaryczne stężenie jonów chlorkowych było równe odpowiednio 3,7M i 4,2M.



Rys. 4. Porównanie zależności szybkości rozpuszczania srebra w roztworach FeCl_3 i CuCl_2 w temperaturze 50°C; —○— CuCl_2 , —●— FeCl_3

Fig. 4. A comparison of the dependence of the rate of the dissolving of silver in FeCl_3 and CuCl_2 solutions at 50° C; —○— CuCl_2 , —●— FeCl_3



Rys. 5. Wpływ temperatury na szybkość rozpuszczania srebra w roztworach FeCl_3 i CuCl_2 ; —○— CuCl_2 , —●— FeCl_3

Fig. 5. The influence of temperature on the rate of the dissolving of silver in FeCl_3 and CuCl_2 solutions —○— CuCl_2 , —●— FeCl_3

Interesujący okazał się przebieg ługowania srebra 0,92 M roztworem CuCl_2 w temperaturze 90° C. Po 3 godzinach ługowania zaobserwowano gwałtowny przyrost stężenia srebra w roztworze ługującym (wzrost stężenia od 450 do 740 $\text{mg Ag}^+/\text{dm}^3$). Ten raptowny wzrost rozpuszczalności srebra

musi oznaczać zmianę mechanizmu procesu. Wyjaśnienie zaobserwowanych zjawisk towarzyszących roztwarzaniu srebra w chlorkowych roztworach utleniaczy, występowanie maksimum szybkości rozpuszczania srebra w zakresie stężeń miedzi (II) lub żelaza (III) od 0,01 do 0,1M, gwałtowny wzrost roztwarzania srebra w roztworze CuCl_2 w 90°C , większa efektywność ługowania srebra w roztworze CuCl_2 , niż w roztworze FeCl_3 wymaga dalszych badań uzupełniających.

Podsumowanie

W pracy przedstawiono nowe, niekonwencjonalne technologie ługowania roztworami cyjanków naturalnych surowców srebra. Przedstawiono badania nad możliwością zastosowania innych niż cyjanki, nietoksycznych czynników ługujących srebro i jego związki. Najciekawszymi wydają się badania nad utleniającymi roztworami chlorkowymi jako czynnikami roztwarzającymi srebro i jego związki zawarte w mineralnych surowcach wtórnych np. w wypałkach pirytowych, bądź w innych surowcach wtórnych srebra np. w złomach elektronicznych. Wykazana duża efektywność ługowania srebra w roztworach CuCl_2 w temperaturach podwyższonych może sprawić, że stanie się on konkurencyjnym w stosunku do roztworów cyjankowych czynnikiem ługującym srebro i jego związki.

Literatura

1. New Silver Technology, Silver Summaries from the Current World Literature, July 1984, The Silver Institute, Washington, D.C. 20036.
2. Chamberlain P.G., Pojar M.G., Gold and Silver Leaching Practices in the United States, Bureau of Mines Information Circular 1984.
3. Ildefonse J.P., Perrotel V., Darcy M., Gabis V., Process Mineralogy and Silver Behavior in Zinc Hydrometallurgy, Appl. Mineral. Proc. Int. Congr. Appl. Mineral. Miner Ind. 2nd 1984 (Pub. 1985) 547-60.
4. Lawrence R.W., Gunn J.D., Biological preoxidation of a pyrite gold concentrate, Front. Technol. Miner. Process. 1985, 13-17, Edited by Spisak J.F. II Soc. Min. Eng. AIME New York.
5. Predak J.J., Vacker A., Recovery of silver from leaching of ores, Fr. Demande FR 2, 556, 370.
6. Varentsov V.K., Varentsova V.J., Lukyana V.O., Behavior of precious and nonferrous metals and iron during treatment of difficult-to-liberate raw materials., Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk 1985 (4) 59-62.

7. Reynolds, J.E., Williams A.R., Hydrometallurgical recovery of lead, Can. CA 1, 186, 903.
8. Mc Clelland, G.E., Pool, D.L., Agglomeration and heap leaching of finely ground precious metal-bearing tailings., Inf. Circ. - U.S. Bur. Mines, 1985 IC 9034.
9. L. Ferenciek, F. Łętowski, dane niepublikowane 1979, 1980.
10. Schulze R., Recovery of noble metals from ores, Ger. Offen. DE3, 347, 165.
11. Sumitono Metal Mining Co. Ltd., Recovery of gold and silver in aqueous thiourea, Jpn. Kokai Tokyo Koho JP 60, 103, 138.
12. Nunez Alvarez, Olia J.V., Study of Spanish pyrite cinders; Cl_2 -HCl leaching of fluidized-bed arsenical cinders., Trans. Instn Min. Metall. Sect C; Mineral Process. Extr. Metall. 93, December 1984, C162-179.

ABSTRACT

Kołodziej B., 1986. A new trend of the hydrometallurgy of silver. Physicochem. Probl. Miner. Process., 18; 201-209, (polish text).

The new technology of leaching of the natural silver raw materials by means of cyano-solutions - "heap leaching" and "dump leaching" was shown. The leaching of silver and its compounds from the raw material by means of oxidizing chloride solutions was discussed. The pronounced efficiency of dissolving silver in a solution of CuCl_2 at elevated temperatures was established.

СОДЕРЖАНИЕ

Б.Колодзей, 1986. Новые тенденции в гидрометаллургии серебра. Физико-химические вопросы обогащения, 18; 201-209.

Представлены новые, неконвенциональные технологии выщелачивания натурального сырья серебра растворами цианидов "heap leaching" и "dump leaching". Обсуждены исследования выщелачивания серебра и его соединений, содержащихся во вторичном минеральном сырье окисляющими растворами хлоридов. Определена большая эффективность растворения серебра в растворах CuCl_2 при повышенных температурах.