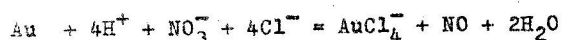


Witold Charewicz, Władysław Walkowiak
Instytut Chemii Nieorganicznej
i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich
Politechniki Wrocławskiej

FLOTACJA JONOWA ZŁOTA Z KWAŚNYCH ROZTWORÓW POTRAWIENNYCH

Podczas elektrozafinacji miedzi konwertorowej w wannach osadza się tzw. szlam anodowy zawierający pokaźne ilości srebra oraz w mniejszych ilościach selen, tellur, złoto i platynowe (1-2). Hydrometalurgiczna przeróbka szlamów anodowych może polegać m.in. na bezciśnieniowym ługowaniu szlamu roztworami kwasu azotowego dla rozpuszczenia srebra, miedzi, żelaza oraz selenu i telluru. W tych warunkach stałą pozostałością po ługowaniu będzie odsrebrzony i odmiedziowany szlam anodowy zawierający praktycznie całą początkową ilość złota.

Dla wydzielenia złota można zastosować kwaśne, bezciśnieniowe ługowanie mieszaniną kwasów solnego i azotowego wg reakcji:



Wydzielenie złota z takich roztworów wymaga zastosowania specyficznych metod koncentrowania i rozdzielania w rodzaju wymiany jonowej, ekstrakcji czy sorpcji na węglach aktywnych. Najnowsza z metod tej grupy jest flotacja jonowa, która dotyczy koncentrowania i rozdzielania jonów zawartych w rozcieńczonych roztworach wodnych (3-6).

Dotychczasowe badania nad zastosowaniem metod flotacyjnych do koncentrowania i rozdzielania śladowych ilości srebra i złota dotyczyły głównie flotacji osadów (7,8). Flotowano ponadto jony $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ (9), $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ (9,10), AuCl_4^- (11) i $\text{Au}(\text{CN})_4^-$ (9).

Praca niniejsza dotyczy określenia przydatności flotacji jonowej do selektywnego koncentrowania złota z roztworów po kwaśnym, utleniającym ługowaniu szlamów anodowych.

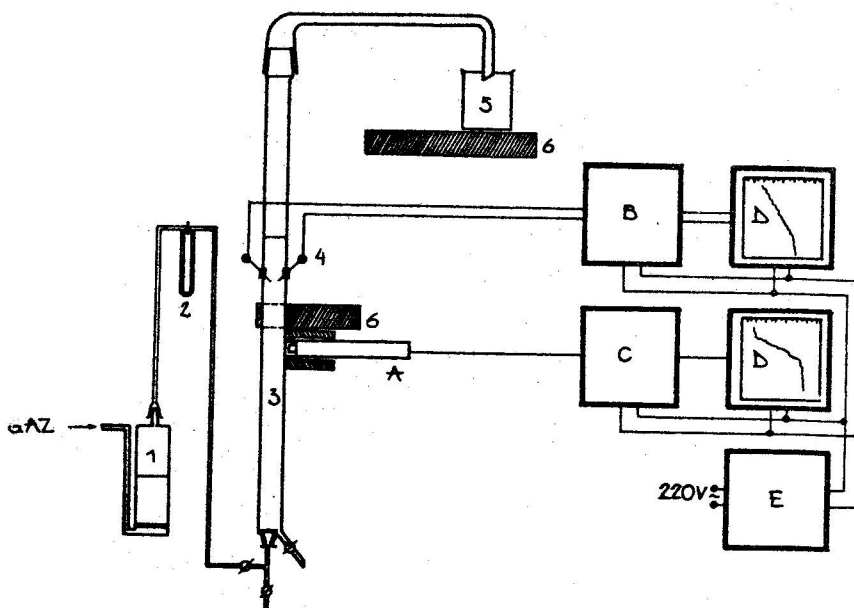
C z ę ś ć d o ś w i a d o z a l n a

Do badań używano szlamu anodowego pochodzącego z Oddziału Elektrozafinacji w Hucie Miedzi Legnica, który zawierał 0,079% Au. obok głównych składników: Pb, Ag, Cu, Sb, Fe, Al, Zn i Si oraz szeregu innych jak Ni, Se, Te. Szlam ten poddano ługowaniu roztworem kwasu azotowego na gorąco dla oddzielenia Ag, Cu i Fe a pozostałość po odmyciu wodą rozpuszczono w mieszaninie HNO_3 i HCl uzyskując ług potrawienny zawierający 49,5 mg Au/l. Obok złota do roztworu przeszły pewne ilości Cu, Pb, Sb, Sn, Bi, Ni, Fe,

Ag, Pd i Pt. Ług potrawienny rozcieńczono wodą i oddzielono powstający osad związków Pb, Sb, Sn i Bi.

Flotację złota prowadzono w szklanej kolumnie, do której poprzez splek szklany G-4 wprowadzano azot w formie drobnych pęcherzyków. Na wysokości połowy słupa cieczy, przy kolumnie umieszczono spektrometryczną sondę scyntylacyjną SS-35 połączoną z jednokanałowym spektrometrem promieniowania gamma ZSG-1 dokonując ciągłego pomiaru aktywności właściwej roztworu. Pianę gromadzącą się nad powierzchnią roztworu odbierano w odbieralniku z alkoholem izoamylowym. Elektrody zamocowane w kolumnie połączono z pH-metrem i rejestratorem celem ciągłego pomiaru pH podczas flotacji.

Schemat aparatury przedstawia rys. 1.

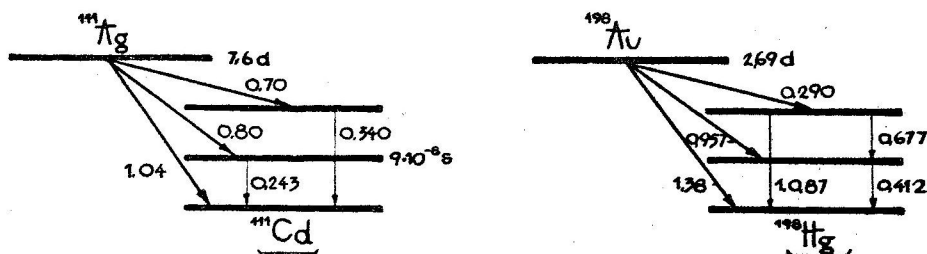


Rys. 1. Schemat urządzenia do flotacji jonowej:

1 - płozka wodna, 2 - przepływomierz, 3 - kolumna flotacyjna, 4 - elektrody pH-metru, 5 - odbieralnik piany, 6 - osłony ołowiane, A - spektrometryczna sonda scyntylacyjna, B - pH-metr, C - spektrometr promieniowania gamma, D - rejestrator kompensujący, E - stabilizator napięcia

W charakterze wskaźników analitycznych zastosowano krótkożyłowe izotopy Ag-111 i Au-198, których schematy rozpadu przedstawiono na rys. 2.

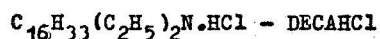
Pomiary aktywności roztworu prowadzono metodą spektrometryczną (13), pozwalającą na selektywne rejestrowanie promieniowania o energii charakterystycznej dla danego nuklidu tj. 0,340 MeV dla Ag-111 i 0,412 MeV dla Au-198 (12).



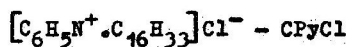
Rys. 2. Schematy rozpadu Ag-111 i Au-198 (12).

W roli kolektorów użyto następujące kationogenne związki powierzchniowo-optyczne:

chlorowodorek dwuetylooctylaminy



chlerek oetylopyrydyniowy



Pomiary wykonywano w temp. 22 ± 2 °C utrzymując we wszystkich przypadkach niezmiennie natężenie przepływu gazu (azot) równe $18 \text{ cm}^3/\text{min}$ oraz stałą początkową objętość flotowanego roztworu równą $0,500 \text{ l}$.

Z uzyskanych krzywych flotacyjnych i zależności bilansowych obliczano:

- stopień wyflotowania (uzysk) - $U(\%)$:

$$U = 100 \left(1 - \frac{V_{1.00}}{V_{0.00}} \right) \quad (1)$$

- współczynnik wzbogacenia W :

$$W = \frac{C_p}{C_0} \quad (2)$$

oraz średnią szybkość flotacji $\bar{v}$:

$$\bar{v} = \frac{1}{3}(v_{0.25} + v_{0.50} + v_{0.75}) \quad (3)$$

przy czym:

$$\begin{aligned}v_{0,25} &= \frac{0,25 \cdot c_0}{t_{0,25}}, \\v_{0,50} &= \frac{0,50 \cdot c_0}{t_{0,50}}, \\v_{0,75} &= \frac{0,75 \cdot c_0}{t_{0,75}}\end{aligned}\quad (4)$$

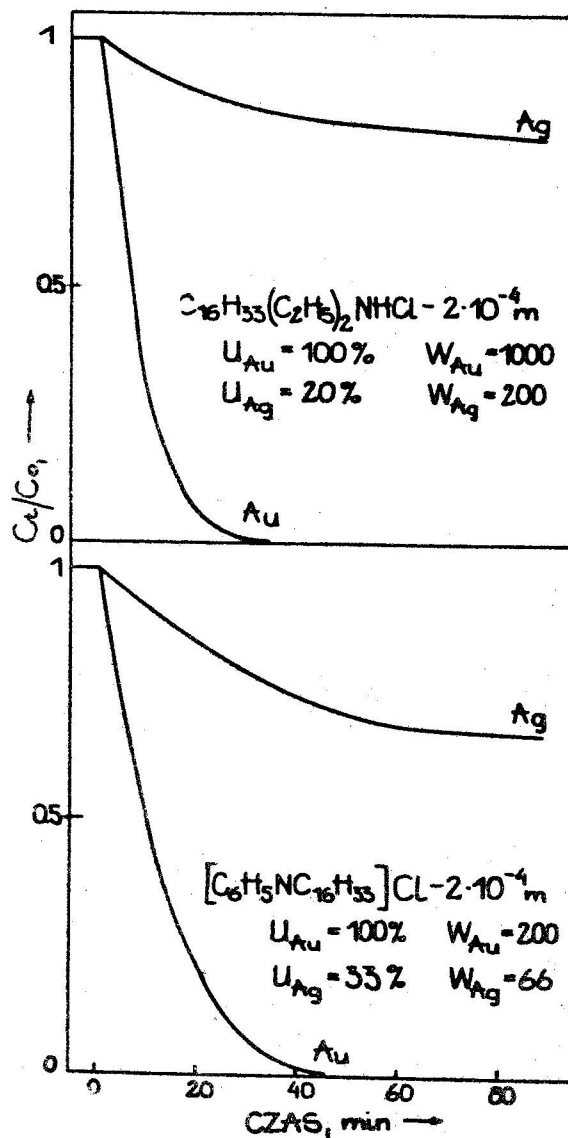
oznaczenie symboli

- c_0 - stężenie początkowe flotowanych jonów (mol/l)
- c_1 - stężenie końcowe flotowanych jonów (mol/l)
- c_p - stężenie flotowanych jonów w koncentracie (mol/l)
- v_0 - objętość roztworu przed flotacją (0,500 l)
- v_1 - objętość roztworu po flotacji (l)
- $t_{0,25}$ - czas flotacji po upływie którego $c_t = 0,75 \cdot c_0$ (min)
- $t_{0,50}$ - czas flotacji po upływie, którego $c_t = 0,50 \cdot c_0$ (min)
- $t_{0,75}$ - czas flotacji po upływie, którego $c_t = 0,25 \cdot c_0$ (min).

W y n i k i i i c h d y s k u s j a

W grupie kationogennych związków powierzchniowo-czynnych dużą przydatność w środowisku kwaśnym wykazują czwartorzędowe sole amoniowe, trzeciorzędowe sole amin oraz sole pirydyniowe. Dla koncentrowania złota z ługów potrawiennych zastosowano dwa kolektory: chlorowodorek dwuetylocetyloaminy (DECAHCl) oraz chlorek oetylopyridynowy (CPyCl). Określono wpływ rozcieńczenia ługów na przebieg i efekty flotacji (tabela 1). Z tabeli 1 wynika, że decydujący wpływ na wydajność flotacji jonów $AuCl_4^-$ ma rozcieńczenie pierwotnego ługu potrawiennego, przy czym dla ługu rozcieńczonego 20-krotnie obserwuje się 100% wydajność flotacji złota. Szybkość flotacji również zależy od rozcieńczenia ługu, przy czym zarówno dla DECAHCl jak i dla CPyCl najwyższą wartość szybkości obserwuje się dla roztworu 20-krotnie rozcieńczonego ($9,1 \text{ mg.l}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

Rodzaj zastosowanego kolektora ma wyraźny wpływ na współczynnik wzbogacenia; dla roztworu 40-krotnie rozcieńczonego obserwuje się wyższe wzbogacenie wobec chlorowodoru dwuetylocetyloaminy. Celem dalszych badań było określenie selektywności flotacji złota w stosunku do obecnego w roz-



Rys. 3. Flotacja srebra i złota z roztworów potrawiennych kolektorami kationowymi (stężenie kolektorów = $2 \cdot 10^{-4}$ mola/dm³, stężenie Au = $6,3 \cdot 10^{-6}$ mol/dm³, stężenie Ag = $4,4 \cdot 10^{-8}$ mol/dm³)

tworze srebra. Przebieg flotacji srebra i złota dla 40-krotnie rozcień-
zonego żugu przedstawiono na rys. 3.

Tabela 1

Flotacja anionów chlorozłotowych z rozcieńczonych,
kwaśnych roztworów potrawiennych
(stężenie kolektorów - $2 \cdot 10^{-4}$ mola/l)

Lp.	Rozcień- czenie	Stężenie złota $\cdot 10^{-6}$ mol/l	Stężenie srebra $\cdot 10^{-8}$ mol/l	pH	Kolektor	U %	W	$\frac{\bar{v}}{V} \cdot 10^2$ mg.l ⁻¹ .min ⁻¹
1	10x	25,1	17,8	0,9	DECAHCl	15	-	-
2	20x	12,5	8,8	1,0		100	208	9,1
3	40x	6,3	4,4	1,25		100	1000	8,1
4	10x	25,1	17,8	0,9	CPyCl	82	273	6,9
5	20x	12,5	8,8	1,0		100	192	9,1
6	40x	6,3	4,4	1,25		100	200	6,4

Stosunkowo wysoki stopień wyflotowania srebra kolektorami kationowymi (20% dla DECAHCl i 33% dla CPyCl) może być uzasadniony występowaniem jonów $AgCl_2^-$ w badanych roztworach. Z uwagi na 100% uzysk złota za miarę selektywności przyjęto stosunek stężeń złota i srebra w koncentracji flotacyjnym. Stosunek ten dla DECAHCl wynosi 746 a dla CPyCl 434.

Spektralna analiza ilościowa otrzymanych w wyniku flotacji koncentratów wykazała, że obok złota i srebra występują niewielkie ilości Sb, Pb, Sn, Cu oraz Pt i Pd.

W n i o s k i

Przeprowadzone badania wskazują na możliwość zastosowania flotacji jonowej do selektywnego koncentrowania złota zawartego w rozcieńczonych kwaśnych roztworach potrawiennych w formie chlorozłocianów przy zastosowaniu soli amin 3-rzędowych oraz soli pirydyniowych w charakterze kolektorów. Uzyskane w czasie doświadczeń praktycznie całkowite wydzielenie złota przy jednoczesnym oddzieleniu zasadniczych ilości srebra uzasadnia powyższy wniosek tym bardziej, że przedmiotem badań były roztwory uzyskane z przeróbki surowca pochodzenia przemysłowego.

Skuteczność flotacji jonowej zgodnie z oczekiwaniami, wyraźnie należy w odniesieniu do roztworów stężonych. Ze względów praktycznych wydaje się celowym przeprowadzenia podobnych badań w odniesieniu do cyjankowych roztworów po żugowaniu surowców złotonosnych gdyż żugowanie cyjankowe jest najskuteczniejszym sposobem przeprowadzenia złota do roztworu.

L i t e r a t u r a c y t o w a n a

1. Grajcow N.S., Kałuszyn D.N. i inni: Osnovy Metalłurgii, Goss. Nauczno-Tiechnicheskoye Izdat., Moskwa 1961
2. Bajkow J.W., Żurin A.N.: Eletroliz w Gidrometalłurgii, Goss. Nauczno-Tiechnicheskoye Izdat., Moskwa 1963.
3. Sebba F. - Ion Flotation, Elsevier, Amsterdam 1962.
4. Charewicz W., Niemiec J. - Wiadomości Chem., 20, 693 (1966).
5. Walkowiak W., Charewicz W.: Wiadomości Chem., 25, 419 (1971).
6. Charewicz W.: Praca doktorska, Politechnika Wrocławska, Wrocław 1969
7. Fukuda K., Mizuike A.: Bunseki Kagaku, 17, 319 (1968).
8. Mahne E.J., Pinfold T.A.: J. Appl. Chem., 18 (5), 140 (1968); 19 (2) 57 (1969).
9. Mizuike A., Fukuda K.: Bunseki Kagaku, 18, 519 (1969).
10. Charewicz W., Niemiec J.: Neue Hütte, 13, 461 (1968).
11. Charewicz W., Niemiec J.: Nukleonika, 14, 17 (1969); 14, 799 (1969).
12. Niesmieljanow A., Łapiński A., Rudenko N.: Otrzymywanie izotopów promieniotwórczych, PWN, Warszawa 1956.
13. Lisiecki W.: Praktyczna spektrometria promieniowania gamma, WNT, Warszawa 1967.