

Cementácia striebra z tiosíranových roztokov mechanochemicky aktivovaným zinkom

Martin Fabián¹, Peter Baláž¹ a Peter Kollár²

Cementation of silver from thiosulphate solutions with mechanochemically activated zinc

The behaviour of the cementation of solution of $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ with powder zinc before and after mechanical activation was investigated. The influence of parameters of mechanical activation of zinc such as milling time, milling medium, type of mill and speed of milling were studied. The behaviour of cementation was analysed in a continuous mode. Mechanical activation has a positive influence on the kinetics and recovery of cementation.

Key words: zinc, mechanochemistry, cementation, silver, thiosulphate

Úvod

Cementácia je najjednoduchší a najstarší hydrometalurgický proces, ktorý sa v menšej alebo väčšej miere aplikuje už od čias Rimanov až dodnes (Sedzimir, 2002).

Tento proces prebieha na základe elektrochemickej reakcie, pri ktorej dochádza k vyzrážaniu požadovaného kovu iným kovom s vyššou elektronegativitou (Angelidis et al., 1989; Hiskey and Lee, 2003; Hsu and Tran, 1996; Puvvada and Tran, 1994). Túto reakciu je možné vyjadriť vzťahom



kde M^{x+} a M^0 predstavujú iónovú a kovovú formu ušľachtilého kovu a N^{y+} a N^0 sú iónové a kovové formy pre menej ušľachtilý kov.

Železo a zinok patria medzi komerčné cementátory (Wadsworth, 1969). Prvá cementácia pre účel získania zlata z kyanidových roztokov bola uskutočnená v r. 1881. Ako cementátor boli použité zinkové hoblíny. V r. 1897 Merrill zlepšil proces použitím práškoveho zinku a v r. 1918 Crowe urobil ďalší pokrok elimináciou rozpusteného kyslíka ešte pred pridaním práškoveho zinku (Schulz, 1932). Cementácia prebiehala podľa rovnice v iónovej forme



Wiewiorowski a Mollere (1983) patentovali postup cementácie, v ktorom prebieha lúhovanie a cementácia drahých kovov súčasne. Použili hoblíny viacerých redukčných kovov, ako sú kadmium, meď, železo, oceľ, molybdén, cín a zinok. Tento proces mal však aj svoje nevýhody, pretože bol účinný iba pri zvýšenej teplote, a to len v prípade zlatonosných a striebornosých minerálov obsahujúcich uhlík.

Ornelas a kol. (1998) sledovali cementáciu striebra z priemyselného roztoku $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ použitím granulovaného zinku vo vibračnom reaktore. Počas cementácie dochádza po určitom čase k pasivácii povrchovej vrstvy cementátora. Použitím vibračného reaktora bolo snahou autorov odstrániť trením tieto pasívne vrstvy a tak zvýšiť rýchlosť a účinnosť celkovej cementácie. Priebeh celkovej cementácie rozdelili do troch krokov:

1. okamžitá cementácia na elementárnom zinku,
2. pomalšia cementácia striebra cez film hydroxidu zinočnatého $\text{Zn}(\text{OH})_2$,
3. opätovné rozpúšťanie striebra.

Autori zistili, že ak je pH alebo koncentrácia voľných kyanidových aniónov počas prvých dvoch krokov reakcie nízka, rýchlosť cementácie je vysoká, pretože nedochádza k tvorbe hydroxidových aniónov a zinok sa prednostne viaže na CN^- anióny. V druhom kroku je cementácia kontrolovaná difúziou, pričom zohráva významnú úlohu veľkosť povrchu cementátora.

Mechanická aktivácia patrí k inováčnym postupom, ktoré intenzifikujú technologické postupy cestou tvorby nových povrchov a vytvárania štruktúrnych defektov tuhej fázy, čo možno využiť aj v procese

¹ Ing. Martin Fabián, prof. RNDr. Peter Baláž, DrSc., Ústav geotechniky SAV, Watsonova 45, 043 53 Košice

² doc. RNDr. Peter Kollár CSc., Katedra experimentálnej fyziky, PF UPJŠ, Park Angelinum 9, 040 01 Košice

(Recenzovaná a revidovaná verzia dodaná 29. 11. 2006)

cementácie (Tkáčová, 1989). Jej princípy boli aplikované aj v hydrometalurgii (Baláž, 2000). Mechanická aktivácia našla konkrétne uplatnenie pri získavaní striebra z mechanochemicky aktivovaných minerálov lúhovaním v tiosíranových roztokoch (Ficérová et al., 2005).

Kryomletie t.j. mletie v kvapalnom dusíku má taktiež vplyv na dislokácie a distribúciu častíc (Zhu a kol., 2003). Zhang a kol. (2002) zistili, že pri kryomletí vznikajú v mikrokrystalických nanoštruktúrach zinku iné hodnoty fyzikálnych veličín charakterizujúcich materiál, ako sú pevnosť a pružnosť materiálu. Cieľom tejto práce bolo preskúmať fyzikálno – chemické vlastnosti mechanochemicky aktivovaného zinku ako potencionálneho cementátora pre cementáciu ušľachtilých kovov.

Materiál a metodika práce

Stanovenie špecifického adsorpčného povrchu

Špecifický adsorpčný povrch S_A produktov mletia bol stanovený metódou nízko-teplotnej adsorpcie dusíka na prístroji Gemini 2360 (Micromeritics, USA).

Granulometrická analýza

Granulometrická analýza bola realizovaná metódou rozptylu laserového žiarenia na granulometri Helos a Rodos (Sympatec GmbH, Nemecko) s mokrou dispergačnou jednotkou RODOS 11 SROV.

Atómová absorpčná spektroskopia

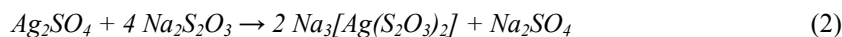
Pre stanovenie koncentrácie striebra počas cementácie a obsahu oteru železa bola použitá metóda atómovej absorpčnej spektroskopie, ktorá sa aplikovala na prístroji Spectr AA – 30 (Varian, Austrália).

Mechanická aktivácia

Na mechanickú aktiváciu zinku bol použitý planetárny mlyn PULVERISETTE 6 (Nemecko) s oceľovou mlecou komorou s vložkou karbidu wolframičitého, mlecie médium – guľičky, $\varnothing = 10$ mm (celková hmotnosť guľičiek 360 g) a vibračný mlyn PULVERISETTE 0 (Nemecko) s oceľovou mlecou komorou, mlecie médium – oceľová guľa, $m = 100$ g. Kryomletie v prostredí kvapalného dusíka bolo uskutočnené v mlyne PULVERISETTE 0.

Cementácia

Na cementáciu striebra z modelových tiosíranových roztokov pripravených podľa chemickej rovnice



boli zvolené tieto podmienky: objem cementovaného roztoku $V = 400$ ml, koncentrácia $Na_2S_2O_3$ $c = 0,4$ M, $pH = 10$, koncentrácia striebra v $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$ $c = 140$ $\mu g \cdot ml^{-1}$ a $c = 15$ $\mu g \cdot ml^{-1}$, hmotnosť zinku $m = 1,6$ g, teplota $t = 25$ °C, čas cementácie $t_c = 60$ min, rýchlosť otáčok miešadla $v = 3,33$ s^{-1} .

Výsledky a diskusia

Výskum bol v prvej fáze sústredený na štúdium fyzikálno – chemických vlastností mechanicky aktivovaného zinku. Mechanická aktivácia vzoriek č. 1 – 5 bola realizovaná v planetárnom mlyne. Mechanická aktivácia vzoriek 6 - 8 bola realizovaná vo vibračnom mlyne. Podmienky mletia, ako aj jednotlivé hodnoty špecifického povrchu (S_A) a percentuálneho zastúpenia častíc s veľkosťou menšou ako $10 \mu m$ (Q_{10}) sú uvedené v tabuľke 1.

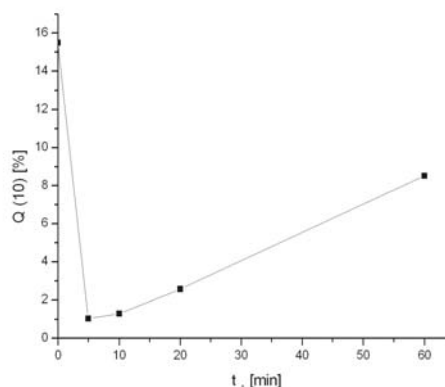
Tab. 1. Mlecie prostredie, doba mletia, navážka do mlyna, otáčky mlyna, distribúcia častíc Q_{10} a špecifický povrch (S_A) vybraných vzoriek.

Tab. 1. Milling medium, time of milling, weight of sample mill revolution, distribution of particles Q_{10} and specific surface (S_A) area of selected samples.

VZORKA	MLECIE PROSTREDIE	DOBA MLETIA [min]	NAVÁŽKA [g]	OTÁČKY MLYNA [min ⁻¹]	Q (10) [%]	S _A [m ² g ⁻¹]
0	—	—	—	—	15,5	0,11
1	Metanol	5	5	400	1,04	—
2	Metanol	10	5	400	1,3	0,84
3	Metanol	20	5	400	3,45	—
4	Metanol	60	5	400	8,51	6,61
5	Butanol	60	5	400	—	0,48
6	Kvapalný dusík	30	5	—	11,12	0,65
7	Kvapalný dusík	30	10	—	7,42	0,38
8	Kvapalný dusík	30	20	—	3,31	0,21

Zaujímavé je, že pri mechanickej aktivácii vzorky č. 4 (tab. 1) je pri $Q_{10} = 8,51$ % hodnota merného špecifického povrchu $S_A = 6,6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, zatiaľ čo pri mechanickej aktivácii vzorky č. 6 je pri $Q_{10} = 11,12$ % hodnota merného špecifického povrchu $S_A = 0,65 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Tento jav možno pripísať plasticite zinku v prostredí metanolu, kde dochádza k aglomerácii jednotlivých častíc, zatiaľ čo v prostredí kvapalného dusíka je proces aglomerácie v dôsledku nízkej teploty potlačený.

Ako je vidieť na obrázku 1, mechanická aktivácia zinku v planetárnom mlyne za prítomnosti metanolu nemá priaznivý vplyv na zdrobňovanie jednotlivých častíc, práve naopak, vďaka svojej plasticite dochádza k tvorbe malých, voľným okom viditeľných plieškov. V prípade aktivácie zinku v prostredí s vyššou hustotou (butanol), bol jav ešte výraznejší (obr. 2).



Obr. 1. Závislosť obsahu častíc menších ako $10 \mu\text{m}$ $Q(10)$ od času mechanickej aktivácie, mletie prostredie: metanol.

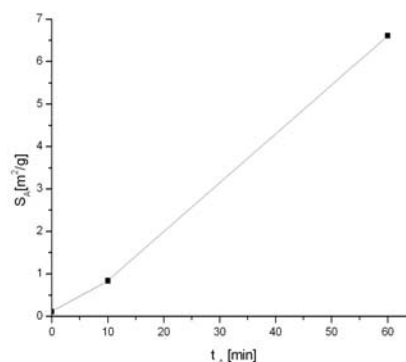
Fig. 1. The influence of time of mechanical activation t_A on the amount of particles below than $10 \mu\text{m}$ in diameter $Q(10)$, milling medium: methanol.



Obr. 2. Fotografie použitých vzoriek: a – zink bez mechanickej aktivácie, b – mechanická aktivácia v metanole ($t = 60 \text{ min}$), c – mechanická aktivácia v butanole ($t = 60 \text{ min}$).

Fig. 2. Photographs of used samples: a – zinc without mechanical activation, b – mechanical activation in methanol ($t = 60 \text{ min}$), c – mechanical activation in butanol ($t = 60 \text{ min}$).

Opačný vplyv mala mechanická aktivácia na špecifický povrch mletých vzoriek. Mletie zinku počas 1 hodiny v metanole spôsobilo takmer 60 násobný nárast tejto hodnoty v porovnaní so vstupnou vzorkou (obr. 3).

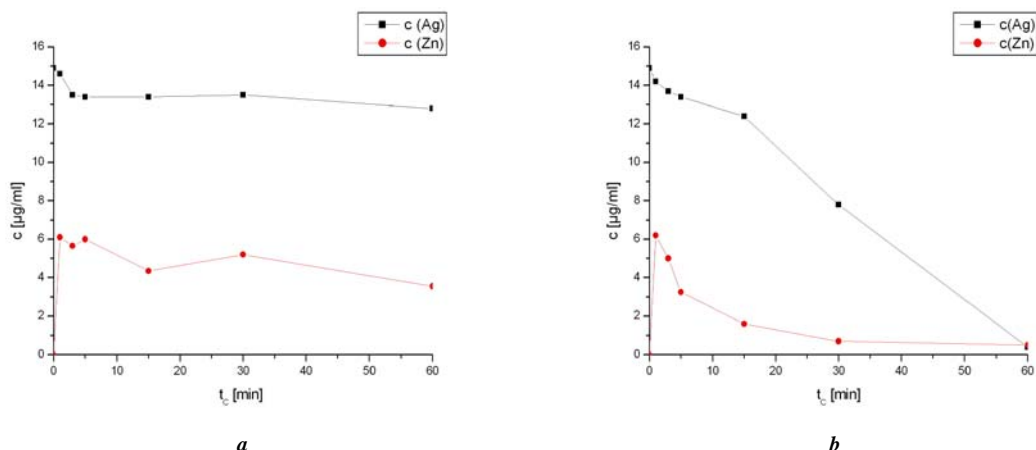


Obr. 3. Závislosť špecifického povrchu S_A od času mechanickej aktivácie, mletie prostredie: metanol.

Fig. 3. The influence of time of mechanical activation t_A on the specific surface area S_A , milling medium: methanol..

Priebeh cementácie bol do značnej miery ovplyvnený rýchlosťou difúzie a tak aj hodnotou špecifického povrchu cementátora. Účinok mechanickej aktivácie cementátora na priebeh samotného procesu je znázornený na obrázku 4.

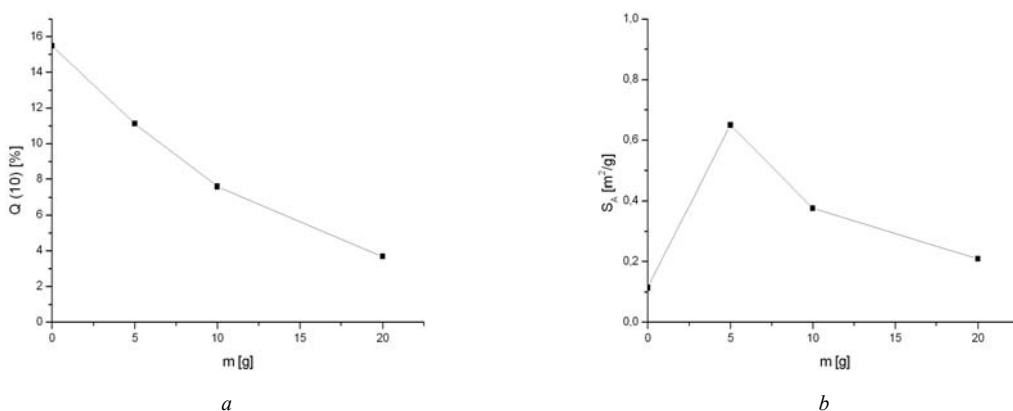
Ako je vidieť, mechanická aktivácia v planetárnom mlyne ovplyvňuje kinetiku a v neposlednom rade aj celkovú výťažnosť reakcie. Pri neaktivovanom zinku cementácia prebieha len na začiatku procesu a s malou účinnosťou. Pri aktivovanej vzorke sa striebro cementuje takmer totálne. Z praktického hľadiska má v tomto prípade pozitívny efekt aj správanie sa cementátora. Zinok sa spätne uvoľňuje do roztoku len v malom množstve.



Obr. 4. Vplyv mechanickej aktivácie na proces cementácie, a – zinok bez mechanickej aktivácie, b – zinok po mechanickej aktivácii ($t = 60$ min, mletie prostredie: metanol).

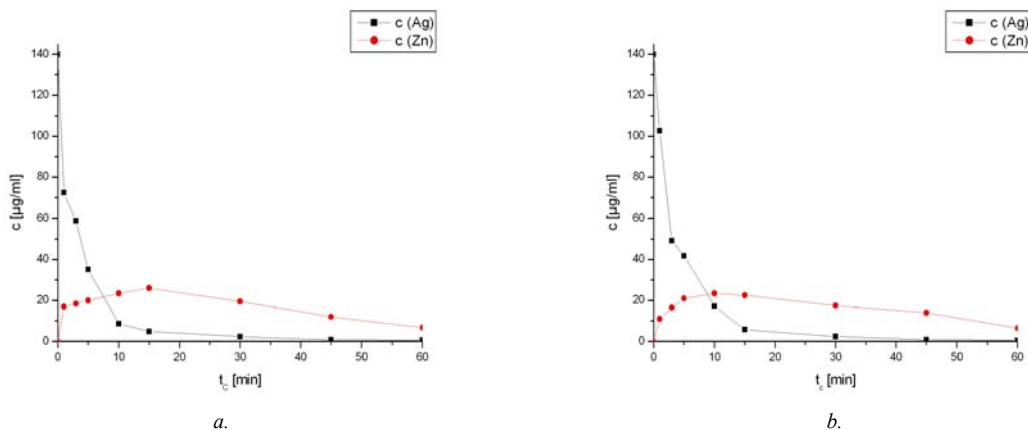
Fig. 4. The influence of the mechanical activation on the cementation process, a – zinc without mechanical activation, b – zinc after mechanical activation ($t = 60$ min, milling medium: methanol).

Zinok bol aktivovaný aj v podmienkach kryomletia, a to vo vibračnom mlyne v prostredí kvapalného dusíka. Predpokladalo sa, že teplota kvapalného dusíka (-196 °C) dokáže ovplyvniť plasticitu zinku, čo môže mať vplyv na hodnoty distribúcie častíc a špecifického povrchu (obr. 5).



Obr. 5. a – Závislosť obsahu častíc menších ako $10 \mu\text{m}$, $Q(10)$, na navážke vzorky, m , Mletie prostredie: kvapalný dusík, b – Závislosť špecifického povrchu, S_A , na navážke vzorky, m , Mletie prostredie: kvapalný dusík.

Fig. 5. a – The influence of weight of sample, m , on the particles size distribution, $Q(10)$, milling medium: liquid nitrogen, b – The influence of weight of sample, m , on the specific surface area, S_A , milling medium: liquid nitrogen.



Obr. 6. Vplyv kryomletia na proces cementácie, a – zinok bez mechanickej aktivácie, b – zinok po mechanickej aktivácii ($t = 30$ min, $m = 20$ g, mletie prostredie: kvapalný dusík).

Fig. 6. The influence of the cryomilling on the process of cementation, a – zinc without mechanical activation, b – zinc after mechanical activation ($t_A = 30$ min, $m = 20$ g, milling medium: liquid nitrogen).

Vplyv mechanickej aktivácie zinku vo vibračnom mlyne v prostredí kvapalného dusíka na priebeh cementácie popisuje obrázok 6.

Ako je vidieť, takto mechanicky aktivovaný zinok nemá výrazný vplyv na priebeh cementácie.

V prípade kryomletia nás zaujímal aj oter železa, čo by mohlo mať nepriaznivý vplyv na samotnú cementáciu. Výsledky sú uvedené v tabuľke 2.

Tab. 2. Oter železa pri jednotlivých navážkach zinku.
Tab. 2. Abrasion of iron for particular weights of zinc.

Hmotnosť zinku [mg]	Oter železa [%]
5	0,085
10	0,039
20	0,057

Záver

Z výsledkov práce vyplýva, že novozískané povrchové vlastnosti zinku, získané mechanickou aktiváciou v planetárnom mlyne, podstatne ovplyvňujú jeho reaktivitu počas cementácie. Naopak, mechanická aktivácia zinku vo vibračnom mlyne v prostredí kvapalného dusíka – kryomletie, nemá výrazný vplyv na priebeh cementácie.

Keďže kinetika cementácie je do určitej miery ovplyvnená difúziou, veľkosť špecifického povrchu cementátora zohráva v tomto procese významnú úlohu. Mechanochemickou aktiváciou v planetárnom mlyne možno zvýšiť defektnosť štruktúry tuhej fázy, čo priaznivo ovplyvňuje kinetiku procesu a v neposlednom rade je aj priaznivým ekonomickým efektom cementačného procesu.

Literatúra - References

- Angelidis, T., Fytianos, K. and Vasilikiotis, G.: Lead recovery from aqueous solution and wastewater by cementation utilizing an iron rotating disc. *Resources Conservation and Recycling* 2, 131 – 138, 1989.
- Baláž, P.: Extractive Metallurgy of Activated Minerals, *Elsevier, Amsterdam* 2000.
- Ficeriová, J., Baláž, P., Boldižárová, E.: Combined mechanochemical and thiosulphate leaching of silver from complex sulphide concentrate. *International Journal of Mineral Processing* 76, 260 – 265, 2005
- Hiskey, J. B., Lee, J.: Kinetics of gold cementation on copper in ammoniacal thiosulfate solutions. *Hydrometallurgy* 69, 45 – 56, 2003.
- Hsu, Y. J., Tran, T.: Selective removal of gold from copper – gold cyanide liquors by cementation using zinc. *Minerals, Engineering* 9 (1), 1 – 13, 1996.
- Ornelas, J., Marquez, M., Genesca, J.: Cementation kinetics of an industrial solution of $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ with granular spherical zinc in a vibrating reactor. *Hydrometallurgy* 47, 217 – 229, 1998.
- Puvvada, G., Tran, T.: The cementation of Ag (I) ions from aqueous sodium chloride solutions. *Minerals Engineering* 7 (10), 1313 – 1325, 1994.
- Sedzimir, J. A.: Precipitation of metals by metals (cementation) – kinetics, equilibria. *Hydrometallurgy* 64, 161 – 167, 2002.
- Schulz, E.H.: In: G.Gili (Ed.), *Enciclopedia de Química Industrial, Barcelona, vol. 7 (IV), part II, 595 – 600, 1932.*
- Tkáčová, K.: Mechanical Activation of Minerals, *Elsevier, Amsterdam, 1989.*
- Zhang, X., Wang, H., Scattergood, R.O., Narayan, J., Koch, C.C.: *Acta Materialia* 50, 3995 – 4004, 2002.
- Zhu, X.K., Zhang, X., Wang, H., Sergueeva, A.V., Mukherjee, A. K., Scattergood, R. O., Narayan, J., Koch, C. C.: Synthesis of bulk nanostructured Zn by combinations of cryomilling and powder consolidation by room temperature milling: optimizing mechanical properties. *Scripta Materialia* 49, 429 – 433, 2003.
- Wadsworth, M. E.: Reduction of metals in solution. *Trans. TMS – AIME* 245, 1381 – 1394, 1969.
- Wieworowski, K. T., Mollere, D. P.: U. S. pat., 4 384 889, 1983.