

ZÍSKANIE ZLATA Z ODPADOV POMOCOU ELEKTROLYZÉRA S UHLÍKOVOU ELEKTRÓDOU

JANA FICERIOVÁ a PETER BALÁŽ

Ústav geotechniky Slovenskej akadémie vied, Watsonova
45, 043 53 Košice, Slovenská republika
ficeri@saske.sk

Došlo 11.5.09, prepracované 19.11.09, prijaté 18.2.10.

Kľúčové slová: elektrolyzér, uhlíková plst', odpad, zlato

Obsah

1. Úvod
2. Porézna uhlíková plst'
3. Elektrolyzér pre spracovanie odpadov s obsahom zlata
4. Prevádzka elektrolyzéra
5. Schéma aparatury pre elektrolyzu zlata s navrhnutým elektrolyzérom
6. Technologická schéma elektrolytického spracovania Au-odpadu
7. Elektrolytické spracovanie tiomočovínového roztoku s obsahom Au-odpadu
8. Záver

1. Úvod

Problematika spätného získavania zlata z druhotných surovín je podmienená nedostatkom primárnych surovín ako aj nutnosťou ochrany životného prostredia¹. Jedná sa o celosvetový problém. Tiomočovínový proces získavania zlata z druhotných surovín pozostávajúci z vylúhovania zlata do tiomočovínového roztoku je perspektívnou alternatívou doposiaľ stále najviac používanej toxickéj kyanidovej metódy². Vzhľadom k cieľu vylúčenia zlata z tiomočovínových roztokov s možnosťou regenerácie použitého roztoku sa ukázal ako perspektívny postup elektrolytického získavania zlata. Z doposiaľ známych údajov o uvedenom postupe vyplýva, že v súčasnosti je možné na elektrolyzu použiť poréznu elektródu z uhlíkovej plsti, ktorá sa okrem úplnej odolnosti voči kyslým roztokom, dobrej elektrickej vodivosti a značnému vnútornému aktívnemu povrchu vyznačuje aj významnou schopnosťou precipitovať približne 20–30 gramov zlata na 1 gram plsti. Na základe uvedených skutočností bol na Úgt SAV v Košiciach skonštruovaný elektrolyzér s použitím poréznej uhlíkovej plsti ako katódy pre elektrolyzu zlata z odpadov. Tento elektrolytický postup získania zlata predstavuje jednu z možností spracovania Au-odpadov s cieľom získať zlato v kovovej forme³.

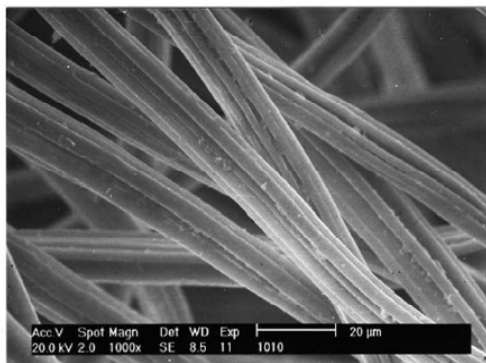
2. Porézna uhlíková plst'

Nemecká firma Sigratherm SGL Carbon GmbH vyrába porézne uhlíkové plsti označované ako KFA 5 o hrúbke 5 mm a KFA 10 o hrúbke 10 mm. Vlastnosti týchto typov uhlíkovej plsti sú uvedené v tab. I. V prípadnej degradácii

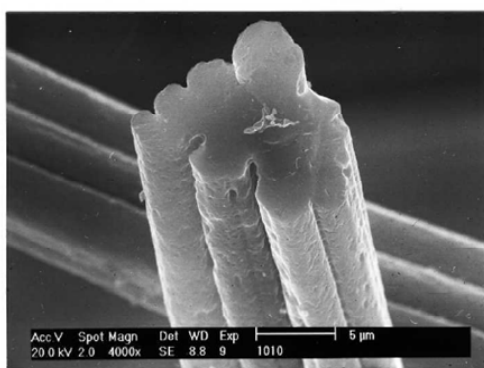
Tabuľka I
Vlastnosti uhlíkovej plsti

Typické vlastnosti	Uhlíková plst' Sigratherm	
	KFA 5	KFA 10
Hmotnosť na jednotku povrchu, g m ⁻²	520–650	1000–1150
Medza pevnosti v ťahu, N mm ⁻²	pozdĺžne priečne	0,12 0,10
Predĺženie pri trhaní, %	pozdĺžne priečne	3 18
Merný odpor, Wmm	pozdĺžne priečne	4–6 7–9
Tepelná vodivosť (1000 °C), W m ⁻¹ K ⁻¹		0,25
Špecifický merný povrch (BET), m ² g ⁻¹		> 1,5
Obsah popola, %		< 0,3
Obsah síry, %		< 0,03
Rozmery		
Dĺžka, m		25–30
Šírka, m		1,2
Hrúbka, mm		9,5–10,5

a



b



Obr. 1. SEM snímky uhlíkovej poréznej elektródy KFA 5 (a) a KFA 10 (b)

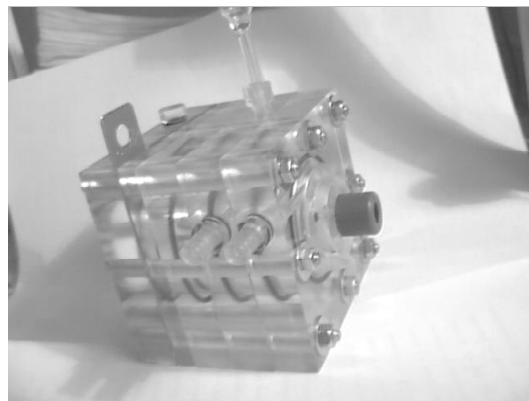
uhlíkovej plsti KFA je možné použiť odolnejšiu grafitovú plst' označovanú ako GFA. Všetky uvedené materiály sa považujú za štandard. Snímky SEM (rastrovacia elektrónová mikroskopia) uhlíkovej poréznej elektródy KFA 5 a KFA 10 sú na obr. 1.

Porézne uhlíkové elektródy umožňujú svojim silne rozvinutým povrchom uskutočniť elektrochemické procesy pri dostatočne veľkom prúde a malej polarizácii, čím je daná dobrá účinnosť využitia elektrickej energie elektrolyzéro.

Uhlíkové elektródy zaručujú dostatočnú elektrickú vodivosť v tuhej a kvapalnej fáze a súčasne minimálne prepätie pre elektrochemickú reakciu. Tieto podmienky bezprostredne súvisia s prestupom náboja a hmoty v poréznych systémoch.

3. Elektrolyzér pre spracovanie odpadov s obsahom zlata

Skonstruovaný elektrolyzér je zhotovený z plexikla – akrylátového skla a má štvorcový tvar (obr. 2). Tento materiál sa vyznačuje dostatočnou chemickou odolnosťou



Obr. 2. Elektrolyzér s uhlíkovou poréznu elektródou

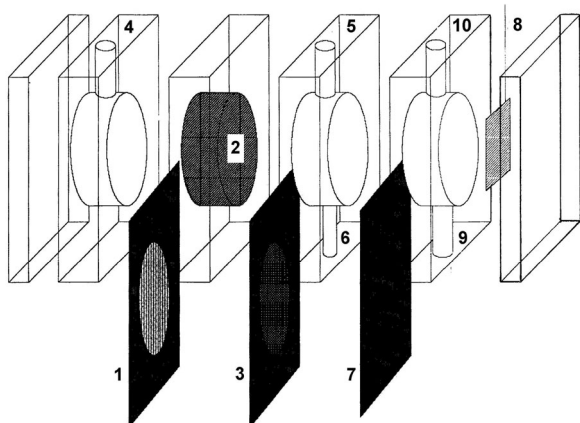
a vďaka priehľadnosti akrylátu je možné sledovať proces vo vnútri elektrolyzéra v čase prevádzky. Týmto je možné tiež identifikovať prípadnú nehomogenitu toku elektrolytu. Katódovú časť elektrolyzéra tvoria štyri hlavné časti: veko elektrolyzéra, nátokový priestor, priestor uhlíkovej elektródy, odtokový priestor.

Schéma elektrolyzéra je zobrazená na obr. 3. Elektrolyt z nátokového priestoru prechádza perforovanou titánovou doskou do priestoru uhlíkovej katódy (plsti) a následne cez perforovanú prepážku (silikón) do odtokového priestoru. V odtokovom priestore je tiež umiestnená tzv. Luginova kapilára. Anódový priestor je tvorený jedným priestorom s nátokom aj výtokom elektrolytu s umiestnenou platínovou protielektródou. Medzi katódovou a anódovou časťou je upevnená katexová membrána typu Nafion. Hlavná časť telesa elektrolyzéra je upevnená medzi dvoma koncovými doskami. Nepriepustnosť spracovávaného roztoku s obsahom zlata cez elektrolyzér je zaistená vložím umelohmotných krúžkov medzi jednotlivými časťami elektrolyzéra. Pre zaistenie homogenity toku je prívod aj odvod elektrolytu riešený tangenciálne.

Ďalším krokom pre zaistenie ešte lepšej homogenity toku bolo vyplnenie voľných priestorov nátok elektrolytu, odtokových priestorov a anódového priestoru turbulizátormi. Turbulizátory slúžia okrem rozrušovania toku elektrolytu zároveň čiastočne tiež ako opora membrány. Potenciálovú sondu – Luginovu kapiláru ako súčasť aparatúry, v ktorej je umiestnená referentná elektróda, predstavuje sklenená trubička ukončená magnéziovou fritou, ktorá je z druhej strany zakončená zábrusom.

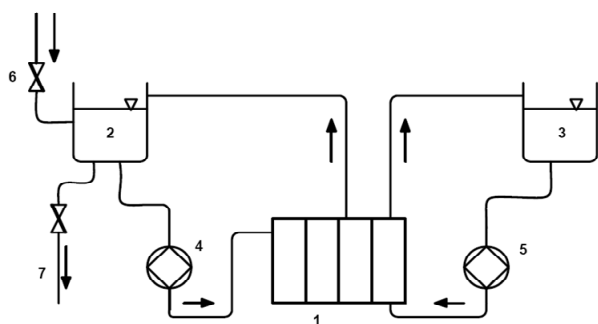
4. Prevádzka elektrolyzéra

Spájaniu jednotlivých častí elektrolyzéra do jednotného celku je potrebné venovať dostatočnú pozornosť kvôli správne usadeniu umelohmotných krúžkov zaisťujúcich jeho tesnosť proti prenikaniu elektrolytu von zo zariadenia.



Obr. 3. Schéma elektrolyzéra; 1 – přívod prúdu do katódy + perforovaná Ti doska, 2 – porézna elektróda z uhlíkovej plsti, 3 – nevodivá perforovaná doska, 4 – prívod elektrolytu do katódového priestoru, 5 – odvod elektrolytu z katódového priestoru, 6 – otvor pre potenciálovú sondu (Lugginova kapilára), 7 – katexová membrána, 8 – Pt protielektróda, 9 – prívod elektrolytu do anódového priestoru, 10 – odvod elektrolytu z anódového priestoru

Pri vkladani uhlíkovej plsti do katódového priestoru je potrebné zaistiť čo najpresnejší tvar jednotlivých vrstiev, aby sa zamedzilo toku elektrolytu okolo plsti. Pre zaistenie dostatočného elektrického kontaktu je vhodné vkladat' o jednu vrstvu plsti viac, než je plánovaná hrúbka elektródy, a z toho tak počítať skutočný merný povrch a porozitu. Prítomnosť plynu v uhlíkovej plsti môže spôsobovať problémy, pretože väčšie bubliny sa z plsti vytesňujú veľmi obtiažne. Z toho dôvodu je vhodné do elektrolyzéra vkladat' uhlíkovú plst' už vopred namočenú v destilovanej vode. Rovnako pre zabránenie neskoršieho vniknutia bublín do tela elektródy je potrebné pred každým experimentom nátokový priestor katolytu odvzdušniť pomocou odvzdušňovacej skrutky. Pri zaťahovaní elektrolyzéra je nut-



Obr. 4. Schéma zapojenia aparatury; 1 – elektrolyzér, 2 – zásobník katolytu (spracovávaného roztoku), 3 – zásobník anolytu, 4 – peristaltické čerpadlo pre katolyt, 5 – peristaltické čerpadlo pre anolyt, 6 – dávkovanie čerstvého roztoku po extrakcii, 7 – odber spracovaného roztoku

né dotahovať sťahovacie skrutky postupne a vždy proti sebe. Pripojové hadice je potrebné zafixovať sťahovacími krúžkami.

Zvolený materiál elektrolyzéra by nemal podliehať chemickej a mechanickej degradácii a predpokladá sa jeho dlhá životnosť.

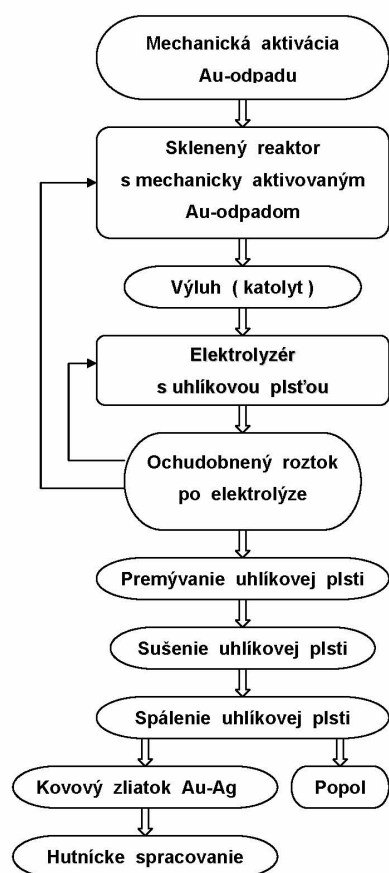
5. Schéma aparatury pre elektrolyzu zlata s navrhnutým elektrolyzérom

Aparatúra pozostáva z dvoch nezávislých cirkulačných okruhov (obr. 4). Jeden okruh je pre katolyt (spracovávaný roztok = tiomočovina + vzorka) a druhý pre anolyt (10% roztok kyseliny sírovej). Prietok katolytu je nastavovaný podľa potreby, aby vylučovanie kovu prebiehalo v celom objeme uhlíkovej plsti (katódy). Prietok anolytu je nastavený tak, aby kompenzoval hydraulický tlak na membránu. Tým sa výrazne zníži mechanické namáhanie membrány a riziko jej preťaženia. Príliš veľký rozdiel tlakov môže viesť k pretrhnutiu membrány a následnému znehodnoteniu použitého činidla vplyvom oxidácie na anóde.

Vzhľadom k použitej koncentrácii ušľachtilého kovu (Au) nie je možné predpokladať spracovanie elektrolytu (maximálne vyčerpanie kovu) behom jedného prietoku cez elektrolyzér. Preto je nutné pracovať v režime s recirkuláciou elektrolytu. Možný je buď vsádzkový režim, kedy dôjde k jednorázovému naplneniu katolytom a prevedie sa celá elektrolyza alebo je možné pracovať v tzv. diferenčnom režime, keď sa v priebehu elektrolyzy neustále pridáva malou rýchlosťou čerstvý elektrolyt a zároveň sa odberá rovnaké množstvo spracovaného elektrolytu. Diferenčný režim má výhodu v kontinuálnom priebehu a práci pri konštantnej koncentrácii. Je však nutné zaistiť miešanie katolytu v zásobníku. Elektrolyzér pri tomto režime pracuje pri najnižšej koncentrácii kovu.

6. Technologická schéma elektrolytického spracovania Au-odpadu

Vyseparovaný nepredupravený, resp. predupravený odpad s obsahom Au (Ag) po mechanickej aktivácii v atritore/monomlyne predstavuje vstupný materiál do reakčného prostredia tiomočoviny. Tiomočovínový roztok (výluh) z reaktora preteká cez prietokový elektrolyzér, kde dochádza k precipitácii zlata na poréznej uhlíkovej plsti, viď obr. 5. Ochudobnený roztok po elektrolyze sa opätovne vracia (recirkuluje) späť do reaktora a zároveň elektrolyzéra, kde dochádza k nabohateniu obsahu zlata na uhlíkovej plsti. Uhlíková plst' sa po elektrolytickom procese (po opätovných cirkuláciách) následne vyberie von, premyje sa a vysuší. V ďalšom kroku spracovania sa uhlíková plst' spáli, čoho výsledkom je Au-Ag zliatok a popol, ktorý predstavuje minimálne množstvo odpadu.



Obr. 5. Technologická schéma spracovania Au-odpadov pomocou elektrolýzy pri použití mechanickej aktivácie

7. Elektrolytické spracovanie tiomočovínového roztoku s obsahom Au-odpadu

Tiomočovínový roztok s obsahom zlata bol získaný lúhovaním zlatnickeho odpadu, ktorý bol poskytnutý pre experimentálne účely firmou FILIZ (Košice, Slovensko). Chemické zloženie tohto roztoku (katolytu) bolo: 28,5 mg l⁻¹ Au; 27,9 mg l⁻¹ Ag; 200 mg l⁻¹ Cu; 480 mg l⁻¹ Zn;

Tabuľka II

Účinnosti precipitácie jednotlivých prvkov pri elektrolytickej precipitácii zlata a striebra z tiomočovínového roztoku na laboratórnom elektrolyzéri

Parameter	Au [mg l ⁻¹]	Ag [mg l ⁻¹]	Cu [mg l ⁻¹]	Zn [mg l ⁻¹]	Fe [mg l ⁻¹]	Pb [mg l ⁻¹]
c prvku pred elektrolytickou precipitáciou	28,5	27,9	200	480	7,1	5,51
c prvku po elektrolytickej precipitácii	0,87	0,1	180	440	6,8	< 0,2
Účinnosť precipitácie, %	99,5	96,8	10,5	8,3	4,2	100

7,1 mg l⁻¹ Fe; 5,51 mg l⁻¹ Pb. Koncentrácia tiomočoviny bola 10 g l⁻¹. Ako anolyt pre experimentálne štúdium elektrolytického vylúčenia zlata z roztoku bol použitý 10% roztok kyseliny sírovej.

Stanovenie koncentrácií zlata, striebra a sprievodných kovov v roztoku tiomočoviny ako aj stanovenie koncentrácií vo vzorkách odobratých po určitej dobe priebehu elektrolytického procesu na elektróde z uhlíkovej plsti sa uskutočnilo metódou atómovej absorpčnej spektroskopie na atómovom absorpčnom spektrofotometri firmy Spectr AA-30 (Varian, Austrália).

Výsledky týkajúce sa účinnosti precipitácie zlata, striebra a sprievodných kovov z tiomočovínového zlatnickeho odpadového roztoku pri uvedených podmienkach elektrolyzy na skonštruovanom laboratórnom elektrolyzéri sú uvedené v tabuľkách II a III.

8. Záver

Súčasná situácia v rudnom baníctve a tiež environmentálne problémy súvisiace s odpadmi kovov na Slovensku i v zahraničí podnecuje mnohých vedeckých pracovníkov aj súkromné spoločnosti hľadať riešenia so zameraním na spracovanie druhotných zdrojov kovov so zámerom ich opätovného získania a ich ďalšieho využitia pre spoločnosť v praxi.

Predložený návrh elektrolytického spracovania odpadov s obsahom zlata predstavuje jednu z možností získania zlata v kovovej forme. Z výsledkov experimentálneho štúdia o možnosti získavania zlata a striebra z tiomočovínového roztoku na prietokovom laboratórnom elektrolyzéri s poréznu elektródou z uhlíkovej plsti vyplýva, že uvedeným postupom je možné veľmi efektívne precipitovať zlato a striebro. Tiomočovínový roztok po elektrolýze ochudobnený o precipitované zlato a striebro je možné vzhľadom ku skutočnosti, že po procese elektrolýzy vzrastá koncentrácia tiomočovínových iónov opätovne použiť na lúhovanie zlata obsahujúcich odpadov bez toho, aby tento použitý roztok bolo potrebné upravovať.

Pri teplote 25 °C, pH 1, prúdovej hustote 750 A m⁻², prúde 3,75 A, objemovej rýchlosti prietoku katolytu a anolytu 900 cm³ s⁻¹ a lineárnej rýchlosti prietoku elektrolytu 27 cm s⁻¹ bola dosiahnutá maximálna účinnosť precipitácie zlata a striebra z tiomočovínového roztoku 99,5 % Au a 96,8 % Ag.

Tabuľka III

Elektrolytická precipitácia Au, Ag a Cu z tiomočovínového roztoku pri uvedených podmienkach elektrolýzy^a na laboratórnem elektrolýzéri

Čas [s]	c [mg l ⁻¹]			Účinnosť precipitácie [%]			Prúdová účinnosť [%]		Napätie na elektrolýzéri [V]	Potenciál katódy vs. NHE [V]
	Au	Ag	Cu	Au	Ag	Cu	Au	Ag		
0	28,5	27,9	200	—	—	—	—	—	11,71	-10,34
240	17,8	12,1	200	37,7	55,6	0,5	1,7	4,8	11,70	-9,56
480	12,7	6,2	190	56,5	74,1	5,0	1,3	3,1	11,67	-9,37
720	9,2	3,6	190	68,7	87,9	5,2	1,0	2,5	11,54	-9,26
960	6,0	3,0	180	79,4	89,6	5,8	0,9	1,8	11,42	-9,10
1200	4,0	1,9	180	86,2	89,9	10,2	0,8	1,4	11,25	-8,96
1440	2,4	1,4	180	92,8	90,5	10,2	0,7	1,3	10,32	-8,84
1680	1,5	0,5	180	96,3	94,6	10,5	0,6	1,1	9,68	-8,75
1920	0,87	0,1	180	99,5	96,8	10,5	0,6	1,0	9,45	-8,69

^a pH roztoku pred elektrolýzou = 1, pH roztoku po elektrolýze = 1,3, prúdová hustota (j) = 750 A m⁻², prúd (I) = 3,75 A, objemová rýchlosť prietoku katolytu a anolytu (V_v) = 900 cm³ s⁻¹, lineárna rýchlosť prietoku elektrolytu (V_L) = 27 cm s⁻¹, teplota (t) = 25 °C

Záverom je možné konštatovať, že druhotné zdroje ušľachtilých kovov dnes predstavujú odpad, zajtra už môžu byť surovinou a pre budúcnosť predstavujú zdravšie životné prostredie.

Táto práca vznikla v rámci riešenia projektu APVV (0189-10) a vedeckej grantovej agentúry VEGA (2/0009/11).

LITERATÚRA

1. Ficeriová J., Baláž P., Gock E.: Acta Mont. Slovaca 10, 307 (2005).
2. Ficeriová J., Baláž P., Dutková, E., Gock E.: Open Chem. Eng. J. 2, 6 (2008).

3. Ficeriová J., Baláž P., Briančin J.: Acta Metall. Slovaca 14, v 5th International Conference „ Quo Vadis Hydrometallurgy V “, Herľany, Slovensko, 2008. str. 64, 2008.

J. Ficeriová and P. Baláž (Institute of Geotechnics of the Slovak Academy of Sciences, Košice, Slovakia): **Obtaining Gold from Wastes Using Electrolysis with Carbon Electrode**

The electrolyser for obtaining metallic Au from Au waste used a porous carbon-felt cathode. Its high surface area, high mass transfer and uniform potential distribution in the cathode allow for efficient processing of solutions with very low Au concentrations (2 g l⁻¹).