



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

220145
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 22 B 11/04

(22) Přihlášeno 30 10 81
(21) (PV 7999-81)

(40) Zveřejněno 27 08 82

(45) Vydáno 15 10 85

(75)

Autor vynálezu

DUBSKÝ FERDINAND ing. CSc., MAROUŠEK VLADIMÍR ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob získávání zlata a platinových kovů z roztoků

1

Vynález se týká způsobu získávání zlata a platinových kovů z roztoků zachycováním těchto drahých kovů na polymerních gelech. Po sorpci lze drahé kovy eluovat účinkem roztoků komplexotvorných sloučenin.

Vzhledem k vysoké ceně i ke značnému národohospodářskému významu je nutné zlato i platinové kovy získávat z různých roztoků, které se vyskytují v technické praxi. Koncentrace drahých kovů v těchto roztocích se pohybuje v širokém rozmezí od relativně koncentrovaných roztoků vyčerpaných galvanických lázní, přes oplachové vody až v krajním případě k některým přírodním vodám, např. vodám důlním, kde je koncentrace drahých kovů, jmenovitě zlata, velmi malá. Tyto roztoky obsahují kromě zlata a platinových kovů často ještě mnoho dalších složek, zejména obecné kovy, ale i přísady znemožňující přímé vyloučení drahých kovů, např. látky komplexotvorné. K získávání drahých kovů se potom s výhodou využívají sorpční materiály, zejména sorbenty s takovými aktivními skupinami, které umožňují přednostní zachycování drahých kovů i ze směsí s dalšími látkami.

Nyní bylo zjištěno, že je výhodné použít k izolaci uvedených kovů způsobu získávání zlata a platinových kovů z roztoků podle

2

vynálezu, který spočívá v tom, že se zlato a platinové kovy zachycují na polymerních gelech obsahujících thiiranové skupiny nebo skupiny vzniklé štěpením thiiranových cyklů amoniakem, přičemž se zachycené kovy eluují. Jako sorbenty jsou s výhodou použity kopolymery 2,3-epithiopropylakrylátu nebo 2,3-epithiopropylesterů α -substituované kyseliny akrylové s vhodným síťovacím činidlem, jako je divinylbenzen, ethylendi(meth)akrylát, 2-hydroxypropylendi(meth)akrylát. Obdobné sorpční charakteristiky vykazují i gely připravené ze zesíťovaných polymerů obsahujících epoxidové skupiny po modifikaci thiomočovinou nebo thiokyanatany, rovněž tak jako výše uvedené gely, u nichž jsou thiiranové cykly zčásti nebo zcela rozštěpeny působením amoniaku. Využití těchto gelů k získávání zlata a platinových kovů dosud nebylo popsáno.

Způsob získávání zlata a platinových kovů uvedenými gely byl experimentálně ověřen za statických i dynamických podmínek. Sorpce drahých kovů byla studována v rozsahu koncentrace kovů $1 \cdot 10^{-11}$ až 1 mol/l v závislosti na koncentraci různých složek v roztoku, např. kyseliny chlorovodíkové, hydroxidu draselného, kyanidu draselného, thiomočoviny a acetonu. Bylo prokázáno, že obecné kovy, jako např. měď, nikl a zinek

se nesorbují za podmínek, kdy dochází k sorpci zlata a platiny na gelech obsahujících thiiranové skupiny. Byla prokázána kvantitativní sorpce zlata z prostředí zředěné kyseliny chlorovodíkové. Maximální nalezená sorpce zlata u gelů modifikovaných amoniakem (2,4 mmol Au/1 g sušiny gelu) byla větší než teoretická kapacita, což svědčí o tom, že na sorpci se podílí více mechanismů nejen výměna iontů. Sorpce probíhala z roztoků jednoduchých i komplexních solí zlata a platinových kovů, případně za přítomnosti přebytku minerálních kyselin, zásad nebo solí. Zlato a platinové kovy byly zachycovány jak z vodných roztoků, tak i z roztoků organických, případně směsných rozpouštědel. Zachycené zlato a platinové kovy byly s výhodou eluovány roztoky komplexotvorných sloučenin za přítomnosti kyselin nebo zásad, zvláště pak roztokem thiomochoviny okyseleným kyselinou chlorovodíkovou.

Výhodou způsobu podle vynálezu je zejména to, že z provedených dynamických zkoušek vyplývá výhodná hodnota užité kapacity kolon naplněných výše uvedenými gely. Významná je skutečnost, že při sorpci na těchto gelech nedochází k podstatné redukci zlata a platinových kovů na kov. Uvedené vlastnosti spolu s dobrou mechanickou stálostí makroporézních gelů vytvářejí předpoklad ke kvantitativní desorpci zachycených kovů, což u mnoha jiných sorbentů není proveditelné — ať už pro vyredukování drahých kovů na sorbentu nebo malou odolnost polymerního skeletu.

Vynález je blíže objasněn na dále uvedených příkladech provedení.

Příklad 1

Makroporézní gel připravený kopolymerací 2,3-epithiopropylakrylátu s ethylendimethakrylátem obsahující 49 % sušiny o specifickém povrchu 76 m²/g zachytí z prostředí 0,1 M HCl kvantitativně 100 mg Au/1 g sušiny při rovnovážné sorpci za dobu 24 hodin. Za uvedených podmínek nedojde k žádné sorpci obecných kovů, např. mědi.

Příklad 2

Sorbent získaný z kopolymeru 2,3-epoxypropylmethakrylátu s 10 % hmotnosti divinylbenzenu polymeranalogickou reakcí s koncentrovaným vodným roztokem thiomochoviny za varu obsahoval 10,2 % hmotnosti síry. 3 g sorbentu bylo 6 hodin třepáno s 1 litrem roztoků 0,01 M HCl obsahujícího 1 μg zlata. Koncentrace zlata v roztoku poklesla na hodnotu nižší než 1 μg Au/l.

Příklad 3

Makroporézní gel získaný kopolymerací 2,3-epoxypropylakrylátu s 2-hydroxypropylendimethakrylátem obsahoval po modifikaci thio- kyanatanem draselným ve vroucím acetonu 8,9 % hmotnosti síry. Za statických podmínek sorboval za 24 h v prostředí aceton : HCl : H₂O (8 : 1 : 1) z roztoku o koncentraci 1 g Au/1 0,29 mmol Au/1 g sušiny.

Příklad 4

Kopolymerací 2,3-epoxypropylmethakrylátu s 2-hydroxypropylendimethakrylátem byl připraven makroporézní gel, který po modifikaci vodným roztokem thiomochoviny byl vystaven účinku koncentrovaného vodného roztoku amoniaku po dobu 24 h. Získaný sorbent zachytil za 24 h z roztoku obsahujícího 0,4 mol KCN, 0,1 mol NaOH a 1 g zlata v 1 litru 0,20 mmol Au/1 g sušiny.

Příklad 5

Kopolymer 2,3-epithiopropylmethakrylát-ethylendimethakrylát o specifickém povrchu 66 m²/g po modifikaci plynným amoniakem obsahoval 10,2 % hmotnosti síry a 1,7 % hmotnosti N. Takto připravený sorbent zachycoval 0,47 mmol Pt/1 g sušiny z prostředí 0,5 M HCl po 24 hodinách.

Příklad 6

Sorbent uvedený v příkladu 1 zachycoval po 24 hodinách sorpce za statických podmínek z prostředí 0,4 M KCN 0,04 mmol Au/1 g sušiny.

Příklad 7

Za dynamických podmínek se na sorbentu uvedeném v příkladu 5 sorbovalo v prostředí 0,01 M HCl kvantitativně zlato z roztoku o koncentraci 1 μg Au/l, přičemž z roztoku obsahujícího 2 · 10⁻³ μg Au/l docházelo k téměř kvantitativní sorpci.

Příklad 8

Na makroporézním kopolymeru 2,3-epithiopropylmethakrylát-ethylendimethakrylát o specifickém povrchu 64 m²/g bylo za dynamických podmínek sorbováno zlato z roztoku obsahujícího 1 g Au/l v 0,25 M HCl. Užité kapacity při specifickém zatížení $s = 10 \text{ h}^{-1}$ činila 0,61 mmol Au/1 g sušiny gelu. Uvedený kopolymer po modifikaci amoniakem vykazoval užítkovou kapacitu 1,78 mmol Au/1 g sušiny gelu. Desorpcí roztokem 0,4 M thiomochoviny v 0,25 M HCl bylo získáno 99,4 % zachyceného zlata.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob získávání zlata a platinových kovů z roztoků, vyznačený tím, že se zlato a platinové kovy zachycují na polymerních gelech obsahujících thiiranové skupiny nebo skupiny vzniklé štěpením thiiranových cyklů amoniakem, přičemž se zachycené kovy eluují.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že se sorpce provádí z roztoků o koncentraci kovu $1 \cdot 10^{-11}$ — 1 mol/l.

3. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že se jako polymerní gely použijí kopolymery 2,3-epithiopropylakrylátu nebo 2,3-epithiopropylesterů α -substituované kyseliny akrylové s vhodným síťujícím činidlem, s výhodou divinylbenzenem, ethylendi(meth)akrylátem, 2-hydroxypropylendi(meth)akrylátem, případně gely připravené ze zesíťovaných polymerů obsahujících epoxidované skupiny modifikované s výhodou thiomochovinou nebo thiokyanatany.

4. Způsob podle bodu 3 vyznačený tím, že se jako polymerní gely použijí zesíťované gely, u nichž jsou thiiranové cykly zčásti nebo zcela rozštěpeny působením amoniaku.

5. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že se zachycování provádí z roztoků jednoduchých i komplexních solí zlata a platinových kovů, případně za přítomnosti přebytku minerálních kyselin, zásad nebo solí.

6. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že se zachycování, případně eluce, provádí z vodných roztoků i z roztoků organických, případně směsných rozpouštědel.

7. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že se zachycené zlato a platinové kovy eluují účinkem roztoků komplexotvorných sloučenin za přítomnosti kyselin nebo zásad, výhodně roztokem thiomochoviny okyseleným kyselinou chlorovodíkovou.