



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

241214
(11) (31)

(51) Int. Cl.
C 22 B 11/04

(22) Přihlášeno 28 11 83
(21) (PV 8855-83)

(40) Zveřejněno 22 08 85

(45) Vydáno 15 09 87

(75)
Autor vynálezu

ŠÍR ZDENĚK ing.; JAKUBEC KAREL RNDr. CSc., PRAHA; VILÍMEC JAN ing., PROSTĚJOV; ROD VLADIMÍR ing. CSc.; HANČIL VLADISLAV ing. CSc., PRAHA; ČERMÁK JAN ing. CSc., HLÁSNÁ TŘEBÁŇ; BUMBÁLEK VÁCLAV ing., PRAHA; LANGOVÁ ADRIANA RNDr., MNÍŠEK pod Brdy; HORÁK VÁCLAV ing.; ŽUREK FRANTIŠEK ing. CSc., PRAHA; JUSKO FRANTIŠEK ing. CSc., BANSKÁ BYSTRICA

(54) Způsob získávání zlata z hornin, rud, koncentrátů a jiných zlatonosných materiálů

1

Vynález se týká způsobu získávání zlata z hornin, rud, koncentrátů a jiných zlatonosných materiálů, v nichž je zlato přítomno v rozptýlené formě jako kov nebo jako sloučenina.

Nejdůležitějším procesem pro získávání zlata z rud i jiných zlatonosných materiálů je metoda, známá jako „kvanidace“ (viz například Ost H., Rassow B.: Lehrbuch der chemischen Technologie, str. 194 až 1100, 23. vydání, Verlag Jänecke, Leipzig 1942; též Remy H.: Anorganická chemie, II. díl, str. 414, Praha, SNTL 1962). Zlatonosný materiál se desintegruje na velikost částic 70 μ m nebo menší a pak se louží vodným, přibližně 0,0% roztokem kvanidu sodného nebo draselného v oxidační atmosféře, udržované přetlakem vzduchu nebo kyslíku. K dosažení výtěžku alespoň 95 % nebo více zlata trvá loužení několik hodin až několik dní, v závislosti na typu a velikosti zrna louženého materiálu. Výluh se pak zbaví tuhého zbytku a v nepřítomnosti kyslíku se zlato cementuje zinkovým prachem nebo zinkovými hoblinami. Vzniklá houba, nazývaná Merrillův kal, obsahuje kromě zlata a zinku též stříbro, měď a obvykle též řadu jiných prvků. Zlato se z ní získává žárovou cestou, popřípadě v kombinaci s loužícími mezistupni.

Starší postup, dosud občas používaný pro

2

získávání zlata ze sirných a síroarsenitých materiálů, je chlorace (viz například Sneed, Maynard, Brasted: Comprehensive Inorganic Chemistry, T. II, str. 193 až 194, Van Nostrand, New York 1954). Jemně mletý materiál se obvykle oxidačně praží k odstranění síry, případně selenu, výpražek se pak louží vodným roztokem chloru, který se buď uvádí do vodné suspenze jako plyn, nebo ve směsi vzniká přidávkou reagentů, jež vedou ke vzniku chloru. Zlato přechází jako komplexní chlorozlatitan $AuCl_4^-$ do výluhu, z něhož se po likvidaci nadbytečného chloru zlato vysráží sirovočím nebo jiným redukčním činidlem, například kyselinou mravenčí či šťavelovou, nebo se sorbuje na sloupci aktivního uhlí. Pro tento chlorační proces byla navržena řada variant, jež se vzájemně liší složením loužicího roztoku a zpracováním výluhu, jenž může obsahovat řadu kovových solí, vychází-li se z komplexních surovin. V některých případech se k loužicímu roztoku přidává chlor nebo prekursor chloru kontrolovaným tempem (například patent US č. 2 835 569), aby se v suspenzi zvolna zvyšovala hodnota redox-potenciálu, takže dochází k postupnému loužení obecných kovů a oxidací sirníků a arsenidů, až při nejvyšším redox-potenciálu přechází do roztoku i zlato i stříbro. Ztrá-

tám vylouženého zlata z roztoku sorpcí na částicích loužence a na stěnách nádob či redukcí se předchází přidavkem komplexotvorných činidel, jež mohou do jisté míry stabilizovat zlato v roztoku (viz například patent US č. 3 545 964).

Pro zpracování zlatonosných materiálů na mokré cestě byla navržena ještě řada postupů, kde se oxidační prostředí při loužení suroviny zajišťuje jinak než chlorem, například se louží roztokem chloridu sodného v kyselině sírové v přítomnosti ozónu (patent US č. 3 764 650) nebo roztokem chloridu železnatého za horka pod tlakem kyslíku (patent US č. 4 053 305) nebo jakoukoli minerální kyselinou za tlaku při teplotách 350 až 800 °C (patent FR č. 2 300 137) nebo vodným roztokem thiomochoviny v přítomnosti peroxidu vodíku (patent GB č. 1 534 485).

K separaci zlata z chloridových výluhů kapalinovou extrakcí byly navrženy například tetrahydrofuran v methylenchloridu či methylenbromidu (patent GB č. 1 336 759), roztok dialkylsulfidů v rozpustidle Solvesso (patent US č. 3 985 552), dichlordiethylether (AO SU č. 154 409), tributylfosfát (AO SU č. 263 578), ethylacetát (AO SU č. 310 529), vysokomolekulární aminosy (AO SU číslo 388 623).

Popsané způsoby získávání zlata mají řadu nevýhod. Při loužení zlatonosného materiálu dnes převážně používaným kyanidovým způsobem je nutno loužený materiál nákladným způsobem desintegrovat na jemný prach, aby výtěžek loužení byl co nejvyšší. Při loužení se používá prudkého jedu, jehož únik z provozního zařízení může znamenat ekologické škody. Získanou houbu po redukcí zinkem, v jihoafrických výrobnách zlata je zvána Merrillův kal, je nutno dále zpracovávat hutnickými či mokkými postupy, aby se získalo ryzí zlato.

Loužení zlatonosných materiálů roztoky, které obsahují chlor nebo jiná oxidační činidla, vede vesměs k výluhům, v nichž je kromě zlata rozpuštěna řada dalších kovů. Postupy navržené k získání ryzího zlata z takových výluhů jsou většinou složité a nákladné. Loužicí roztoky obou procesů, kyanidačního i chloračního, nelze snadno a levně regenerovat. Též je známo, že zejména při zpracování chudých surovin se získají nestabilní výluhy s nízkou koncentrací zlata, jehož část se ztrácí sorpcí nebo redukcí. Extraktanty navržené pro extrakční separaci zlata z výluhů jsou málo selektivní. Zejména z chloridových roztoků se jimi mohou extrahovat i jiné kovy, což pak vyžaduje další dělení. Výjimku v tomto smyslu tvoří dialkylsulfidy a snad i jiné organické sirné sloučeniny, které z výluhů extrahují kromě zlata pouze stříbro a palladium.

Byl zpracován způsob získávání zlata ze zlatonosných materiálů, například z hornin, rud, koncentrátů, kalů aj., spočívající v tom, že se surovina uvádí do styku s vodným roztokem kyseliny chlorovodíkové, případně

obsahujícím chloridy kovů, v němž je udržována hodnota redox-potenciálu anodickou oxidací na elektrodě v mezích 600 až 1 150 mV při měření párem elektrod Pt-SKE. Loužicí roztok obsahuje vždy kyselinu chlorovodíkovou v koncentracích 0,01 až 5 mol/l, může obsahovat též chloridy kovů, například chlorid železitý, vápenatý, hořečnatý, sodný, draselný, nikelnatý, měďnatý aj. nebo jejich směsi.

Tímto loužicím roztokem se postupně převádí ze suspenze nebo vrstvy suroviny zlato do roztoku ve formě chlorokomplexu, přičemž se předvolená hodnota redox-potenciálu v průběhu loužení udržuje elektrochemicky. K tomu se používá průchodu stejnosměrného proudu mezi inertní anodou ponořenou do loužicího roztoku, a katodou, umístěnou v katodovém prostoru, který je od anodového prostoru oddělen průlinčitou stěnou a je naplněn roztokem elektrolytu. Ze získaného výluhu se zlato selektivně separuje kapalinovou extrakcí s použitím surové ropy s celkovým obsahem síry 10 ppm až 4 % nebo některé z neodsířených frakcí primární destilace surové ropy nebo některé z neodsířených frakcí destilace produktů tlakové hydrogenace uhlí nebo uhelných dehtů, vesměs s celkovým obsahem síry 10 ppm až 4 %.

Loužicí roztok, zbavený extrakcí zlata, se vrací do loužicího procesu. Z extraktu se zlato získá některým z následujících postupů:

a) z organického extraktu se zlato redukuje roztokem chloridu cínatého ve zředěné kyselině chlorovodíkové, případně v přítomnosti kovového cínu nebo zinku nebo hliníku, vzniklá kovová houba se separuje a rafinuje obvyklým způsobem;

b) z organického extraktu se zlato převede působením kovové rtuti do amalgamu, která se zpracuje obvyklým způsobem;

c) organický extrakt se stripuje zalkalizovaným vodným roztokem kyanidu sodného nebo draselného a z kyanidového roztoku se zlato cementuje v inertní atmosféře působením kovového zinku;

d) zlato se z extraktu sorbuje na vhodném sorbentu, například na aktivním uhlí nebo na syntetické pryskyřici, sorbent se pak zpopelní a popel zpracuje na čisté zlato obvyklým způsobem. Extrahent, zbavený zlata některým z uvedených způsobů, se vrací do procesu. Redukční roztok chloridu cínatého se vrací do procesu po redukcí vzniklého chloridu cínčitého kovovým cínem.

Tento proces má několik výhod ve srovnání se zpracováním zlatonosných materiálů kyanidací. Chemikálie, používané pro přípravu loužicího roztoku, jsou levné, hygienicky nezávadné, takže únik loužicího roztoku

ku ze zařízení nenese ekologické riziko srovnatelné s postupem kyanidovým. Potřebná koncentrace oxidačního činidla, tj. chloru, se v loužicím roztoku generuje elektrochemicky, což umožňuje snadnou kontrolu a regulaci. Odpadá dávkování chloru, případně chlornanu, chlorečnanu nebo jiných oxidačních činidel.

V průběhu loužení se sice výluh obohacuje kromě zlata i jinými vyloučenými prvky, například stříbrem, měďí, manganem, olovem, niklem aj., jeho loužicí aktivita tím však není ovlivněna, takže je možno ho recirkulovat. Separace zlata z výluhu kapalinovou extrakcí surovou ropou nebo produkty její destilace je selektivní, spoluextrahuje se pouze stopy palladia, neextrahuje se železo, stříbro, měď, nikl, mangan, arsen(III), arsen(V). Proto se redukci extraktu působením okyseleného vodného roztoku chloridu cínatého, případně v přítomnosti kovového cínu nebo zinku nebo hliníku, získá houba, obsahující pouze zlato a cín, respektive zinek nebo hliník, kterou lze snadno zpracovat. Při redukci rtuť obsahuje amalgam pouze zlato. Redukce zlata z extraktu neovlivňuje extrakční schopnost extrahentu, takže je možno ho recirkulovat. Další výhodou způsobu podle vynálezu spočívá v tom, že přírodní zlatonosný materiál není třeba nákladně desintegrovat do té míry, jak to vyžaduje kyanidový způsob. Loužicí proces lze realizovat též haldovým loužením.

Koncentrace zlata v obíhajícím loužicím roztoku se udržuje na nízké úrovni extrakcí zlata do organického extrahentu, která se provádí kontinuálně nebo se často opakuje vsádkově. Tím se zamezí ztrátám zlata z výluhu sorpcí nebo redukcí. Rozdělovací poměr zlata mezi organickou a vodnou fází je dostatečně veliký a kapacita extrahentu je postačující k tomu, aby se při extrakci mohlo používat malých objemů organické fáze. Organický extrakt zlata je neomezeně stálý za podmínek, odpovídajících reálným koncentracím zlata ve výluhu a rovnovážným koncentracím zlata v extraktu. Pro zpracování organického extraktu zlata jakýmkoli způsobem není rozhodující jeho stáří nebo jeho koncentrace.

Podstatou vynálezu je tedy způsob získávání zlata z hornin, rud, koncentrátů a jiných zlatonosných materiálů, při němž se zpracováváný materiál upraví drcením nebo mletím na velikost zrna menší než 150 mm, s výhodou menší než 5 mm. Zpracováváný materiál se ponechá ve styku s loužicím roztokem, jehož hlavní složkou je kyselina chlorovodíková o koncentraci 0,01 až 5 mol/l, obsahujícím případně chloridy kovů, jako je například chlorid železitý, chloridy kovů alkalických zemin, alkalických kovů, nebo směs chloridů kovů. Recirkulovaný loužicí roztok může obsahovat též chloridy kovů, které do výluhu přešly v prvotním stadiu loužení, například chloridy mědi, stříbra, manganu, olova, niklu, aj. Koncentrace chlo-

ridových iontů v loužicím roztoku se udržuje v mezích 0,01 až 5 mol/l. V loužicím roztoku se udržuje elektrochemicky redox-potenciál v mezích hodnot 600 až 1150 mV podle údaje páru elektrod Pt-SKE. K tomu se používá průchodu stejnosměrného proudu mezi inertní anodou, ponořenou do loužicího roztoku a katodou, umístěnou v katodovém prostoru, který je od anodového prostoru oddělen průlinčitou stěnou a je naplněn roztokem elektrolytu. Anoda, ponořená do loužicího roztoku, je zhotovena z materiálu, odolného vůči působení chloru, s výhodou z grafitu. Roztok elektrolytu v katodovém prostoru je roztok disociované soli, kyseliny nebo zásady a jeho složení je s výhodou totožné nebo podobné složení loužicího roztoku. Katoda je zhotovena z platiny, nerezové oceli, grafitu, nebo jiného vodivého materiálu, odolného vůči působení vodných roztoků kyselin, solí či alkalií.

Z vodného výluhu se zlato převede do organického extraktu, přičemž jako extrahent slouží surová ropa nebo některá z neodsířených frakcí destilace surové ropy nebo některá z neodsířených frakcí destilace produktů tlakové hydrogenace uhlí nebo uhelných dehtů. Použité extrahenty obsahují 10 ppm až 4 % síry. Celková doba, po kterou se loužený materiál ponechává ve styku s loužicím roztokem, se řídí podle stupně desintegrace a mineralogické povahy materiálu a k dosažení výtěžku zlata lepšího než 90 % se pohybuje mezi několika hodinami až několika měsíci. K zamezení ztrát zlata ze získaného výluhu sorpcí na stěnách zařízení, povrchu částic loužence a redukcí se výluh sytí zlatem do koncentrace nepřevyšující 0,1 miligramu Au/l nebo se styk loužicího roztoku se zlatonosným materiálem před regenerací omezí na dobu nejvýše 72 hodin. Loužicí roztok, zbavený extrakcí zlata, se po elektrochemické úpravě redox-potenciálu vrací do loužicího procesu. Jiné zásahy k úpravě jeho vlastností nejsou nutné, neboť kontaminace jinými vyloučenými prvky neovlivňuje loužicí schopnost roztoku. Z organického extraktu se zlato získá redukcí vhodným redukčním činidlem nebo sorpcí na aktivním uhlí nebo syntetické pryskyřici nebo stripováním alkalickým roztokem kyanidu sodného nebo draselného. Jako redukčního činidla se s výhodou použije vodného roztoku chloridu cínatého, okyseleného kyselinou chlorovodíkovou, nebo kovového cínu nebo zinku nebo hliníku o vodného roztoku kyseliny chlorovodíkové nebo kové rtuť.

Z kovové houby, získané redukcí nebo cementací organického extraktu nebo z amalgamu, nebo z popelu z aktivního uhlí po sorpcí zlata se zlato s výhodou rafinací žárovou cestou, například tavením s alkalickým tavídem. Roztok kyanidu, obsahující zlato po stripování organického extraktu, se cementuje zinkem a vzniklá houba se zpracuje

zmíněným žárovým postupem. Organický extrahent, zbavený zlata některým ze zmíněných postupů, se vrací do extrakčního procesu bez dalších úprav, neboť jeho extrakční vlastnosti se během použití nemění.

Způsob získávání zlata podle vynálezu nalezne použití při zpracování hornin, rud, koncentrátů, kalů a jiných zlatonosných materiálů, v nichž je zlato jemně rozptýlené jako kov či jako sloučenina. S výhodou nalezne způsob podle vynálezu použití při zpracování rud a hornin, jejichž desintegrace na částice menší než 70 μm , jak to vyžaduje kyanidový způsob, je velmi nákladná. To se týká například získávání zlata z přírodních zlatonosných materiálů, jejichž matricí je převážně oxid křemičitý. Způsob získávání zlata podle vynálezu nalezne dále použití v případech, kdy je třeba z vodného chloridového výluhu oddělit zlato od jiných prvků, neboť organický extrahent je pro zlato výsoce selektivní. Proto je možno s výhodou kombinovat kyanidové loužení přírodního zlatonosného materiálu se způsobem podle vynálezu tak, že se zinková houba (Merillův kal), obsahující kromě zlata řadu jiných prvků, zpracuje chloridovým loužením při kontrolovaném redox-potenciálu, selektivní extrakcí do organického extrahentu, redukcí a rafinací.

Příklad 1

1 000 g horniny s obsahem zlata 6,1 g Au/t o velikosti zrn v mezích 0,04 až 0,07 mm bylo louženo 2 000 ml roztoku, který obsahoval 1 mol/l HCl. Loužení bylo prováděno v míchané nádobě. V průběhu loužení byl v loužicím roztoku udržován elektrochemicky redox-potenciál na hodnotě $1\,020 \pm 10$ mV (měřeno párem elektrod Pt-SKE). Pro kontrolu redox-potenciálu byl do roztoku ponořen pár měrných elektrod, z nichž platinová elektroda sloužila jako indikační a nasycená kalomelová elektroda sloužila jako referentní. Měrné elektrody byly připojeny k indikačnímu přístroji. K udržování hodnoty redox-potenciálu byla do směsi ponořena válečková grafitová anoda o ploše 8 cm^2 a platinová katoda o ploše 5 cm^2 . Katodový prostor byl od reakční směsi oddělen středně hustou skleněnou fritou a obsahoval 1M-HCl. Obě generační elektrody byly připojeny ke zdroji stejnosměrného proudu přes automatický spínač, který přerušoval průchod proudu na generačních elektrodách při dosažení předem zvolené hodnoty redox-potenciálu podle údaje měrných elektrod a indikačního přístroje. Hodnoty generačního proudu se pohybovaly v mezích 0,1 až 100 mA. Za těchto podmínek bylo loužení prováděno celkem 6 dnů. Vždy po 72 hodinách byla směs filtrována, vodná fáze byla extrahována vždy třemi podíly po 25 ml primárního petroleje, což je neodsířená frakce atmosférické destilace surové ropy s destilačním rozmezím 160 až 240 $^{\circ}\text{C}$ a s obsahem celkové

síry 0,2 %. Vodná fáze, zbavená extrakcí zlata, byla dále kontaktována s odfiltrovaným loužencem za stejných podmínek. Spojené organické extrakty byly pak míchány 1 hodinu s 50 ml 5% roztoku SnCl_2 v 6M-HCl, k němuž byl přidán 1 g cínové fólie. Po oddělení fází byla vodná fáze filtrována papírovým filtrem, který byl zpopelněn a zbytek vytaven s 5 g boraxu. Po vyloužení taveniny vodou bylo získáno 5,76 mg Au. Ve zbylém louženci bylo nalezeno 0,30 mg Au, výtěžek zpracování horniny byl tedy 94,5 %.

Příklad 2

1 000 g horniny s obsahem zlata 2,5 g/t o velikosti zrn v mezích 0,5 až 2,0 mm bylo louženo 2 000 ml roztoku, který obsahoval 0,5 mol/l HCl a 1,5 mol/l FeCl_3 . Loužení bylo prováděno v nemíchané nádobě, jejíž obsah byl občas protřepán. Redox-potenciál loužicího roztoku nebyl upravován a pohyboval se v mezích 500 až 550 mV, měřeno párem elektrod Pt-SKE. Po 5 dnech byla směs filtrována a vodná fáze extrahována třemi podíly po 25 ml surové neodsířené ropy s celkovým obsahem síry 4,1 %. Organický extrakt byl analyzován technikou atomové absorpční spektrometrie. Bylo nalezeno celkem 0,065 mg Au, což představuje výtěžek loužení zlata 2,6 %. Redox-potenciál loužicího roztoku byl pak upraven elektrochemicky na hodnotu 900 mV (měřeno párem elektrod Pt-SKE). Louženec byl pak kontaktován s loužicím roztokem po dobu 12 dnů, přičemž redox-potenciál směsi byl udržován na hodnotě 900 ± 10 mV způsobem popsaným v příkladu 1 a složení roztoku v katodovém prostoru bylo totožné se sloužením loužicího roztoku. Vždy po uplynutí 24 hodin byla směs filtrována, vodná fáze extrahována třemi podíly po 25 ml surové ropy s obsahem síry 4,1 % a výluhu, takto zbaveného zlata, bylo použito k dalšímu loužení. Po skončení loužení byly spojené organické extrakty míchány po dobu 2 hodin s 50 ml 5% roztoku SnCl_2 v 6M-HCl. Po oddělení fází byla vodná fáze filtrována papírovým filtrem, který byl zpopelněn, a zbytek vytaven s 5 g boraxu. Po vyloužení taveniny bylo získáno 1,57 mg Au. Zbylý louženec obsahoval 0,9 mg Au. Výtěžek zpracování horniny byl tedy 62,7 procent.

Příklad 3

1 000 g horniny s obsahem zlata 3,2 g/t o velikosti zrn v mezích 11 až 22 mm bylo louženo 2 000 ml roztoku, který obsahoval 0,01 mol/l HCl a 2,0 mol/l CaCl_2 . Loužení bylo prováděno v nemíchané nádobě po dobu 60 dnů. V průběhu loužení byl redox-potenciál směsi udržován na hodnotě 650 mV způsobem, popsaným v příkladu 1. Roztok v katodovém prostoru byl totožný s loužicím roztokem. Po skončení loužení byla směs fil-

trována a vodná fáze extrahována třemi podíly po 50 ml primárního lakového benzínu, což je neodsířená frakce atmosférické destilace surové ropy s destilačním rozmezím 60 až 170 °C, obsahující 10 ppm veškeré síry. Spojené extrakty byly pak míchány po dobu 2 hodin s 50 ml 5% roztoku chloridu cinátého v 6M-HCl, který obsahoval 2 g kovového zinku. Po oddělení fází byla vodná fáze filtrována papírovým filtrem, který byl zpopelněn a zbytek vytaven s 5 g boraxu. Vyloužením taveniny bylo získáno 1,21 mg Au. Zbylý louženec obsahoval 2,0 mg Au. Výtěžek popsaného zpracování horniny byl tedy 37,8 %.

Příklad 4

1 000 g horniny s obsahem zlata 2,5 g/t a s obsahem stříbra 30 g/t o velikosti částic v mezích 0,1 až 0,5 mm bylo louženo 2 000 mililitrů roztoku, který obsahoval 4,0 mol/l HCl a 0,5 mol/l $MgCl_2$. Loužení bylo prováděno v míchané nádobě po dobu 40 dnů, přičemž po každých 72 hodinách byla filtrací odseparovaná vodná fáze směsí extrahované nafty s obsahem veškeré síry 0,5 % a znovu použita k dalšímu loužení. Redox-potenciál směsi byl po celou dobu loužení udržován na hodnotě 1150 ± 10 mV způsobem, který byl popsán v příkladu 1. Složení kapaliny v katodovém prostoru bylo zpočátku totožné se složením loužicího roztoku. Po skončení loužení byly spojené organické extrakty míchány po dobu 2 hodin s 50 ml 5% roztoku $SnCl_2$ v 6M-HCl, který obsahoval 1 g kovového cínu a 1 g kovového zinku. Po oddělení fází byla vodná fáze filtrována papírovým filtrem, který byl zpopelněn a zbytek vytaven s 5 g boraxu. Po vyloužení taveniny vodou bylo získáno 2,03 mg Au, ve zbylém louženci bylo nalezeno 0,5 mg Au. Výtěžek zlata při popsaném zpracování horniny byl tedy 81,2 %. Ve výluhu po skončení loužení horniny bylo nalezeno 9,25 mg Ag/g, což představuje výtěžek loužení stříbra 61,7 %. V tuhé fázi, získané redukcí zlata z organického extraktu, nebylo stříbro nalezeno ani ve stopách, což dokazuje, že použitý extrahent za popsaných podmínek stříbro neextrahuje.

Příklad 5

1 000 g horniny s obsahem zlata 3,2 g/t o velikosti částic v mezích 10 až 50 mm bylo louženo 8 000 ml roztoku, který měl počáteční složení, vesměs mol/l: HCl 0,25; $CaCl_2$ 0,5; $MgCl_2$ 0,5; $FeCl_3$ 0,5; NaCl 0,25; KCl 0,25. Loužený materiál byl umístěn ve vertikální skleněné koloně o průměru 40 milimetrů a loužicí roztok byl ložen tuhé fáze recirkulován v uzavřeném okruhu při průtokové rychlosti 50 až 75 ml/min. tak, aby hladina kapaliny byla vždy nejméně 5 centimetrů nad horní úrovní lože tuhé fá-

ze. Po celou dobu loužení byl redox-potenciál loužicího roztoku udržován v mezích hodnot 800 až 850 mV, měřeno párem elektrod Pt-SKE, takto: obíhající loužicí roztok, vystupující z paty kolony, procházel průtočnou celou objemu přibližně 500 ml, v níž byl umístěn pár elektrod měrných i pár elektrod generačních a po úpravě hodnoty redox potenciálu byl nastříkovan na hlavu loužicí kolony. Vždy po 43 hodinách byl výluh zbaven zlata extrakcí celého objemu třemi podíly po 50 ml neodsířeného vakuačního plynového oleje, což je neodsířená frakce vakuové destilace surové ropy s destilačním rozmezím 300 až 380 °C při tlaku 80 Torr s obsahem veškeré síry 1,9 %. Po skončení loužení byly spojené organické extrakty míchány po dobu 2 hodin se 100 ml 2% roztoku chloridu cinátého v 2,5 M-HCl, ke kterému bylo přidáno celkem 1,5 g hliníkové fólie. Po oddělení fází byla vodná fáze filtrována papírovým filtrem, který byl zpopelněn a zbytek vytaven se směsí 4 g boraxu a 1 g sody. Po vyloužení taveniny bylo získáno 2,44 mg Au. Zbylý louženec obsahoval celkem 1,08 mg Au. Výtěžek zlata při popsaném zpracování horniny byl tedy 76,4 procent.

Příklad 6

1 000 g horniny s obsahem zlata 6,1 g/t o velikosti částic z mezích 50 až 150 mm bylo louženo 2 000 ml roztoku, který obsahoval 2,5 mol/l HCl a 2,0 mol/l KCl. Loužení bylo prováděno v nemíchané nádobě, jejíž obsah byl promíchán protřepáním přibližně jednou za 24 hodin. Redox-potenciál loužicího roztoku byl udržován na hodnotě 900 ± 10 mV způsobem, popsaným v příkladu 1, přičemž počáteční složení roztoku v katodovém prostoru bylo totožné se složením loužicího roztoku. Za těchto podmínek bylo loužení prováděno 100 dní, přičemž vodná fáze byla vždy po 72 hodinách separována filtrací, extrahována po každé třemi podíly po 25 ml odfenolovaného benzínu, což je neodsířená frakce atmosférické destilace produktů tlakové hydrogenace hnědého uhlí s destilačním rozmezím 80 až 160 °C a obsahem veškeré síry 200 ppm. Po skončení loužení byly spojené extrakty prolity sloupem aktivního uhlí Supersorbon S, zrnění 1 až 3 mm, jež bylo předem sušeno ve vakuu 2 kPa při teplotě 100 °C. Výška sloupce sorbentu v koloně byla 100 cm. Průtoková rychlost byla udržována v mezích 0,1 až 0,2 ml/min. Aktivní uhlí bylo pak spáleno a popel taven se směsí 4 g Na_2CO_3 a 1 g $Na_2B_4O_7$. Po vyloužení taveniny vodou bylo získáno 1,95 mg Au. Ve zbylém louženci bylo nalezeno 4,1 mg Au. Výtěžek loužení, extrakce a regenerace zlata byl tedy 32,0 %.

Příklad 7

1 000 g horniny s obsahem zlata 2,5 g/t

o velikosti částic v mezích 0,1 až 0,5 mm bylo louženo 2 000 ml roztoku, jenž obsahoval 1 mol/l HCl. Loužení bylo prováděno v nemíchané nádobě, jejíž obsah byl občas promíchán protřepáním. Redox-potenciál směsi byl udržován v mezích 1020 ± 10 mV způsobem, který je popsán v příkladu 1, přičemž počáteční složení roztoku v katodovém prostoru bylo totožné se složením roztoku loužicího. Za těchto podmínek trvalo loužení 7 dnů. Vždy po 24 hodinách byla kapalná fáze směsi, odseparovaná filtrací, zbavena zlata extrakcí třemi podíly po 15 ml primárního petroleje, jehož vlastnosti byly specifikovány v příkladu 1. Po extrakci bylo vodné fáze použito k dalšímu loužení téhož loužence. Po skončeném loužení byly spojené organické extrakty míchány po dobu 2 hodin s 50 ml 0,5% roztoku KCN v 1M-NaOH. Po oddělení fází byla vodná fáze převedena do uzavřené nádoby, proudem dusíku zbavena rozpuštěného kyslíku a pak po dobu 2 hodin ponechána ve styku se 2,7 g zinkového prachu za normální teploty. Vzniklá kovová houba byla několikrát dekantována vodou, pak několikrát za tepla 10% roztokem kyseliny sírové a opět vodou. Zbytek byl zachycen na papírovém filtru, jenž byl zpopelněn a popel vytaven s 5 g boraxu. Po vyloužení taveniny bylo získáno 1,50 mg Au. Zbylý louženec obsahoval 0,95 mg Au. Výtěžek zlata z horniny při kombinaci těchto operací činil tedy 60,1 %.

Příklad 8

1 000 g horniny s obsahem zlata 3,2 g/t o velikosti zrna v mezích 0,5 až 2,0 mm bylo louženo 8 000 ml roztoku, který obsahoval 0,5 mol/l HCl a 1 mol/l FeCl₃. Loužení bylo prováděno stejným způsobem, jak je uvedeno v příkladu 5. Průtoková rychlost recirkulovaného loužicího roztoku byla přibližně 1,2 l/h. Počáteční složení roztoku v katodovém prostoru bylo totožné s počátečním složením roztoku loužicího. Loužení bylo prováděno po dobu 24 dnů. Po celou dobu loužení byl redox potenciál loužicího roztoku udržován v mezích 950 až 1 030 mV způsobem, který byl uveden v příkladu 1. Celý objem obíhajícího loužicího roztoku byl vždy po 60 hodinách extrahován třemi podíly po 15 ml primárního petroleje, jehož vlastnosti byly již specifikovány v příkladu 1. Loužicí roztok, zbavený zlata extrakcí, byl pak vrácen do oběhu. Po skončeném loužení byly spojené organické extrakty míchány po dobu 2 hodin s 15 g kovové rtuti. Po oprostění od organického rozpustidla byl amalgam zbaven rtuti vakuovou destilací. Ve zbytku bylo nalezeno 2,72 mg Au. Zbylý louženec obsahoval 0,71 mg Au. Výtěžek zlata z horniny všemi použitými operacemi představuje tedy 84,9 %.

Příklad 9

1 000 g horniny s obsahem zlata 6,1 g/t o velikosti zrn v mezích 1,5 až 5 mm bylo louženo 2 000 ml roztoku, který obsahoval 0,01 mol/l HCl a 2,0 mol/l CaCl₂. Loužení bylo prováděno v nemíchané nádobě, jejíž obsah byl občas promíchán protřepáním. Redox potenciál loužicího roztoku byl udržován na hodnotě 1100 ± 10 mV způsobem, který je popsán v příkladu 1, přičemž počáteční složení roztoku v katodovém prostoru bylo totožné s počátečním složením loužicího roztoku. Loužení bylo prováděno za těchto podmínek celkem 40 dnů, přičemž vždy po 72 hodinách byl celý objem kapalně fáze, separeovaný filtrací, zbaven zlata extrakcí třemi podíly po 25 ml neodsířené motorové nafty, jejíž vlastnosti jsou specifikovány v příkladu 4. Vodné fáze, zbavené extrakcí zlata, bylo pak použito k dalšímu loužení téhož loužence. Po skončeném loužení byly spojené organické extrakty míchány po dobu 2 hodin s 50 ml 5% roztoku SnCl₂ v 6M-HCl v přítomnosti 1 g kovového zinku. Po oddělení fází byla vodná fáze filtrována papírovým filtrem, který byl zpopelněn a zbytek vytaven s 5 g boraxu. Po vyloužení taveniny vodou bylo získáno 4,87 mg Au, ve zbylém louženci bylo nalezeno 1,2 mg Au. Výtěžek loužení a zpracování výluhu byl tedy 79,8 %.

Příklad 10

1 000 g horniny s obsahem zlata 3,2 g/t o velikosti zrn v mezích 1,0 až 5,0 mm bylo louženo 8 000 ml roztoku, pro jehož přípravu bylo použito loužicích roztoků z příkladů 1, 8 a 9, které byly zbaveny zlata extrakcí za popsáných podmínek. Loužení bylo prováděno stejným způsobem, jak je uvedeno v příkladu 5. Průtoková rychlost recirkulovaného loužicího roztoku byla přibližně 2 litry/hod. Roztok v katodovém prostoru obsahoval 1 mol/l HCl. Loužení bylo prováděno po dobu 48 dnů, přičemž redox-potenciál loužicího roztoku byl udržován v mezích 1020 ± 10 mV. Celý objem loužicího roztoku byl po separaci od loužence extrahován vždy po 72 hodinách třemi podíly po 25 ml primárního petroleje, jehož vlastnosti byly specifikovány v příkladu 1. Výluh, zbavený extrakcí zlata, byl vrácen k dalšímu loužení. Spojené extrakty byly pak míchány po dobu 2 hodin s 50 ml 5% roztoku chloridu cínatého v přítomnosti 1 g cínové fólie. Směs byla pak filtrována papírovým filtrem, který byl zpopelněn a popel zpracován obvyklým způsobem. Bylo získáno 2 mg Au, zbylý louženec obsahoval 1,2 mg zlata, výtěžek byl tedy 62,4 %.

Příklad 11

2 000 g horniny s obsahem zlata 6,1 g/t

bylo rozdrceno a tříděním bylo pak získáno 1 820 g frakce I o velikosti částic v mezích 0,1 až 5 mm a 180 g frakce II, obsahující částice menší než 0,1 mm. Frakce I byla loužena perkolačně 3 000 ml roztoku, který obsahoval 1 mol/l FeCl_3 a 0,5 mol/l HCl . Loužící roztok byl ložem tuhé fáze recirkulován při průtoku 5 l/24 hod tak, aby hladina kapaliny byla vždy nad horní úroveň lože tuhé fáze. Po celou dobu loužení byl redox-potenciál loužícího roztoku udržován elektrochemicky v mezích hodnot 950 až 1 070 mV, měřeno párem Pt-SKE způsobem, jenž byl popsán v příkladu 5. Za těchto podmínek bylo loužení prováděno 120 dnů. Každých 72 hodin byl celý objem loužícího roztoku, předem separovaný od loužence filtrací, extrahován vždy třemi podíly po 20 ml primárního petroleje, jehož vlastností byly specifikovány v příkladu 1. Po skončeném

loužení byly spojené extrakty míchány po dobu 2 hodin se 100 ml 5% roztoku chloridu cínatého v 6M-HCl v přítomnosti 5 g cínové fólie. Po oddělení fází byla vodná fáze filtrována papírovým filtrem, který byl zpopelněn a popel zpracován obvyklým způsobem. Bylo získáno 10,22 mg Au, což představuje výtěžek 93 %.

Frakce II byla loužena ve rmutu 500 ml loužícího roztoku téhož složení a při stejném redox-potenciálu jako frakce I po dobu 7 dnů. Po této době byl výluh separován od tuhé fáze filtrací a extrahován třemi podíly po 10 ml primárního petroleje. Spojené extrakty byly míchány 1 hodinu s 30 ml 10% roztoku chloridu cínatého v 6M-HCl a dále bylo postupováno stejně jako u frakce I. Bylo získáno 0,95 mg Au, což představuje výtěžek 88 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob získávání zlata z hornin, rud, koncentrátů a jiných zlatonosných materiálů, v nichž je zlato přítomno v rozptýlené formě jako kov nebo jako sloučenina, vyznačený tím, že se zpracováváný materiál upraví na velikost zrna menší než 150 mm, s výhodou menší než 5 mm, ponechá se ve styku s loužícím roztokem, jehož hlavní složkou je kyselina chlorovodíková a který obsahuje případně též chloridy kovů, přičemž se v tomto loužícím roztoku předem upraví elektrochemicky redox-potenciál na libovolnou hodnotu v mezích 600 až 1 150 mV při měření párem elektrod Pt-SKE a tento redox-potenciál loužícího roztoku se udržuje elektrochemicky ve zmíněných mezích po celou dobu kontaktování loužícího roztoku se zlatonosným materiálem, pak se vyloužené zlato převede do organického extraktu tak, že se výluh uvede do styku s organickým extrahentem, obsahujícím 10 ppm až 4 % veškeré síry, načež se zlato z organického extraktu získá redukcí, amalgamací, stripováním nebo sorpcí.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že hlavní složkou loužícího roztoku je kyselina chlorovodíková, jejíž koncentrace je v mezích 0,01 až 5 mol/l, přičemž redox-potenciál loužícího roztoku je udržován elektrochemicky na libovolné hodnotě v mezích 600 až 1 150 mV, měřeno párem elektrod Pt-SKE.

3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že složkami loužícího roztoku jsou kyselina chlorovodíková a chlorid železitý nebo chlorid vápenatý nebo chlorid hořečnatý nebo chlorid sodný nebo chlorid draselný nebo směs těchto chloridů a že koncentrace chloridových iontů, dodaných do loužícího roztoku kyselinou chlorovodíkovou a zmíněnými chloridy kovů, je s výhodou v mezích 0,01 až 5 mol/l a že redox-potenciál loužícího roztoku je udržován elektrochemicky na

libovolné hodnotě v mezích 600 až 1 150 mV, měřeno párem elektrod Pt-SKE.

4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačený tím, že se v loužícím roztoku udržuje elektrochemicky redox-potenciál na libovolné hodnotě v mezích 600 až 1 150 mV, měřeno párem elektrod Pt-SKE, průchodem stejnosměrného proudu mezi anodou, ponořenou do loužícího roztoku a katodou, umístěnou v katodovém prostoru, který je od anodového prostoru separován permeabilní stěnou.

5. Způsob podle bodů 1 až 4, vyznačený tím, že anoda, ponořená do loužícího roztoku, je zhotovena z materiálu, který je odolný vůči působení chloru, s výhodou z grafitu.

6. Způsob podle bodů 1 až 5, vyznačený tím, že roztok elektrolytu v katodovém prostoru je roztok disociované soli, kyseliny nebo zásady a že jeho složení je s výhodou totožné nebo podobné složení loužícího roztoku a že katoda je zhotovena z platiny nebo nerezové oceli nebo z grafitu nebo z jiného materiálu, odolného vůči působení vodných roztoků kyselin, solí, či alkalií.

7. Způsob podle bodů 1 až 6, vyznačený tím, že při převedení vylouženého zlata z výluhu do organického extraktu je jako extrahentu použito surové ropy s obsahem síry 10 ppm až 4 %.

8. Způsob podle bodů 1 až 6, vyznačený tím, že při převedení vylouženého zlata z výluhu do organického extraktu je extrahentem některý z neodsířených produktů primární atmosférické nebo vakuové destilace surové ropy, který obsahuje 10 ppm až 4 % síry.

9. Způsob podle bodů 1 až 6, vyznačený tím, že při převedení vylouženého zlata z výluhu do organického extraktu je extrahentem některá z neodsířených frakcí destila-

ce produktů tlakové hydrogenace uhlí nebo uhelných dehtů s obsahem síry 10 ppm až 4 %.

10. Způsob podle bodů 1 až 6, vyznačený tím, že se ztrátám zlata z výluhu sorpcí nebo redukcí zabrání tak, že výluh se sytí zlatem do koncentrace nepřevyšující 0,1 mg Au/l nebo, že se styk loužicího roztoku se zlatonosným materiálem před extrakční regenerací omezí na dobu, nepřesahující 72 hodin, s výhodou však kratší.

11. Způsob podle bodů 1 až 10, vyznačený tím, že se z organického extraktu získá surové nečisté zlato v tuhé formě tak, že se organický extrakt uvede do styku s vodným redukcujícím roztokem, kterým je roztok chloridu cínatého v kyselině chlorovodíkové.

12. Způsob podle bodů 11, vyznačený tím, že se organický extrakt uvede do styku s roztokem chloridu cínatého v kyselině chlorovodíkové v přítomnosti kovového cínu a/nebo kovového zinku a/nebo kovového hliníku.

13. Způsob podle bodů 1 až 10, vyznačený tím, že se z organického extraktu získá surové nečisté zlato v tuhé formě tak, že se organický extrakt uvede do styku s vodným roztokem kyseliny chlorovodíkové, obsahující kovový hliník.

14. Způsob podle bodů 1 až 10, vyznačený tím, že se organický extrakt uvede do styku

s kovovou rtutí a vzniklý zlatý amalgam se zpracuje obvyklým způsobem na surové nečisté zlato.

15. Způsob podle bodů 1 až 10, vyznačený tím, že se z organického extraktu získá surové nečisté zlato v tuhé formě tak, že se zlato z organického extraktu sorbuje a redukuje na aktivní uhlí a že aktivní uhlí, obsahující zlato, zpopelní.

16. Způsob podle bodů 1 až 10, vyznačený tím, že se zlato z organického extraktu stripuje vodným alkalickým roztokem kyanidu sodného nebo draselného a získaný vodný extrakt se zpracuje na surové nečisté zlato cementací zinkem.

17. Způsob podle bodů 1 až 16, vyznačený tím, že nečisté surové zlato, získané z organického extraktu, se rafinuje.

18. Způsob podle bodů 1 až 10, vyznačený tím, že loužicí chloridový roztok, zbavený zlata extrakcí organickým extrahentem, se vrací do procesu loužení zlata ze zlatonosného materiálu po elektrochemické úpravě redox-potenciálu na hodnotu 600 až 1150 mV, měřeno párem elektrod Pt-SKE.

19. Způsob podle bodů 1 až 18, vyznačený tím, že organický extrahent, zbavený zlata, se vrací do procesu k extrakci zlata z vodného chloridového výluhu.

20. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že teplota při všech popsaných operacích je v mezích 1 až 80 °C.