

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(11) 047382

(13) B1

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента  
2024.07.12

(21) Номер заявки  
202192348

(22) Дата подачи заявки  
2020.03.12

(51) Int. Cl. C22B 3/04 (2006.01)  
C22B 3/00 (2006.01)  
C25C 1/20 (2006.01)  
C22B 3/44 (2006.01)

## (54) СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА ИЗ РУД

(31) 62/817,578

(32) 2019.03.13

(33) US

(43) 2022.05.13

(86) PCT/IL2020/050291

(87) WO 2020/183469 2020.09.17

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
БРОМИН КОМПАУНДЗ ЛТД. (IL)

(72) Изобретатель:  
Наим Ронен, Кости Ронни, Сертчук  
Ханан, Элазари Ран (IL)

(74) Представитель:  
Хмара М.В. (RU)

(56) WO-A1-2017199254  
EP-A1-0476862  
US-A-4904358

Mariam Melashvili ET AL.: "STUDY OF GOLD LEACHING WITH BROMINE AND BROMIDE AND THE INFLUENCE OF SULPHIDE MINERALS ON THIS REACTION", 1 October 2014 (2014-10-01), XP055368459, Retrieved from the Internet: URL: [https://www.researchgate.net/profile/Mariam\\_Melashvili/publication/274082083\\_STUDY\\_OF\\_GOLD\\_LEACHING\\_WITH\\_BROMINE](https://www.researchgate.net/profile/Mariam_Melashvili/publication/274082083_STUDY_OF_GOLD_LEACHING_WITH_BROMINE)

AND BROMIDE AND THE INFLUENCE OF SULPHIDE MINERALS ON THIS REACTION/links/5515908b0cf2d70ee27092dd.pdf [retrieved on 2017-05-02] figure 17

AYLMORE M.G. ED - MIKE ADAMS: "Chapter 27. Alternative Lixivants to Cyanide for Leaching Gold Ores", 17 May 2016 (2016-05-17), GOLD ORE PROCESSING: PROJECT DEVELOPMENT AND OPERATIONS, PAGE(S) 447-484, XP009518877, ISBN: 978-0-444-63658-4, 4.1.2; page 456

S. SYED: "Recovery of gold from secondary sources-A review", HYDROMETALLURGY, vol. 115-116, 1 March 2012 (2012-03-01), pages 30-51, XP055370052, NL, ISSN: 0304-386X, DOI: 10.1016/j.hydromet.2011.12.012, page 31; table 1

TRINDADE R.B.E. ET AL.: "Recovery of gold from ores with bromide containing solutions", PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, 19TH, vol. 4, 1 January 1995 (1995-01-01), pages 83-86, XP009194530, the whole document

HILSON G. ET AL.: "Alternatives to cyanide in the gold mining industry: what prospects for the future?", JOURNAL OF CLEANER PRODUCTION, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 14, no. 12-13, 1 January 2006 (2006-01-01), pages 1158-1167, XP027963568, ISSN: 0959-6526 [retrieved on 2006-01-01] the whole document

(57) В изобретении представлен способ извлечения золота из упорной золотосодержащей руды, включающий стадии электролиза смеси, состоящей из частиц руды и водного раствора бромида, в электролитической ячейке, содержащей анод и катод, при этом на аноде при окислении бромида образуется бром, под действием которого золото растворяется в водной фазе; отделения частиц руды от водной фазы с получением щелока от выщелачивания; регулирования pH щелока от выщелачивания до щелочного диапазона для получения содержащего золото осадка; сбора содержащего золото осадка и рециркуляции содержащего бромид обеззолоченного раствора для повторного использования в качестве исходного водного раствора бромида.

B1

047382

047382 B1

Цианирование - это наиболее распространенный способ, используемый в золотодобывающей промышленности для добычи золота из золотосодержащих руд. Водная выщелачивающая среда, содержащая элементарный бром ( $\text{Br}_2$ ) совместно с бромидом ( $\text{Br}^-$ ), далее - бром-бромидный выщелачиватель, является потенциальной заменой для цианида, поскольку она может выщелачивать золото из руд посредством окисления драгоценного металла и растворения золота в водном растворе с образованием комплексов  $\text{AuBr}_2^-$  и/или  $\text{AuBr}_4^-$ . Затем частицы руды отделяют от содержащей золото водной фазы (продуктивного раствора выщелачивания; PLS; от англ.: pregnant leach solution). Продуктивный раствор выщелачивания обрабатывают для извлечения золота.

Например, в публикации US 4684404 показано, что металлическое золото можно растворить в водном растворе в присутствии бромида натрия и элементарного брома, например - в водном реагенте, содержащем 1,0 об.%  $\text{Br}_2$  и 1,0 об.% бромида натрия. В публикации US 4684404 также отмечено, то комплексные соединения золота/брома, образующиеся в водном растворе, можно извлечь с использованием органических растворителей, таких как метилизобутилкетон (MIBK; от англ.: methyl isobutyl ketone), диизобутилкетон (DIBK; от англ.: di-isobutyl ketone) и простой этиловый эфир. Другими способами, которые можно использовать для извлечения золота из PLS, и которые указаны в публикации US 4684404, являются электроосаждение, адсорбция активированным углем и ионный обмен.

Действие бром-бромидного выщелачивателя на различные руды также было исследовано Melashvili et al. [Conference of Metallurgists Proceedings ISBN: 978978-1-926872-24-7, published by the Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum].

Использование электролитически генерируемого брома для выщелачивания золота посредством прямой обработки золотосодержащей руды в резервуаре, в котором свободный бром получают посредством электролиза раствора бромида, описано в публикации US 4904358. Раствор бромида натрия подают в резервуар, в который загружена руда. Раствор течет вниз через руду, подлежащую выщелачиванию. Два электрода, установленные в резервуаре, соединены с источником питания. Происходит электролиз, и из бромида образуется элементарный бром. Появляется доступный бром для воздействия на золото, которое растворяется в водной фазе. Продуктивный раствор выщелачивания отделяют от руды. С использованием цементации цинком (добавления металлического цинка - металла, являющегося сильным восстановителем) драгоценные металлы можно извлечь из PLS.

Однако основным мотивом для включения электролитического получения брома в технологию извлечения золота является эффективное повторное использование бромидных ионов, которые образуются после того как бром окисляет золото, а именно - повторное окисление бромидных ионов до элементарного брома для повторного использования в процессе. Способы, основанные на этом подходе - повторном окислении бромида до элементарного брома посредством электролиза, описаны в публикациях EP 476862 и WO 2017/199254, иллюстрирующих способы извлечения золота, состоящие из трех основных стадий. Во время первой стадии золотосодержащую руду выщелачивают бром-бромидным выщелачивателем. Суспензию разделяют посредством фильтрации с получением твердой фазы и водной фазы, которая содержит ионы  $\text{AuBr}_2^-/\text{AuBr}_4^-$ , то есть продуктивного раствора выщелачивания. Во время второй стадии золото извлекают из продуктивного раствора выщелачивания посредством пропускания раствора через колонку, заполненную анионообменной смолой, адсорбции активированным углем, цементации цинком или экстракции растворителем (EP 476862) или посредством экстракции растворителем с использованием фосфорсодержащего или аминного экстрагента и специфического способа отгонки (WO 2017/199254). Образующийся раствор с низким содержанием бромида подпитывают бромидом. Затем, во время третьей стадии, раствор бромида, пригодный для электролиза, пропускают через одну или более электролитических ячеек для окисления бромида до элементарного брома с получением водного раствора брома, который рециркулируют и используют на стадии выщелачивания. Таким образом обеспечивают технологию на основе замкнутого цикла с эффективным использованием брома.

Другое технологическое решение, основанное на электролитически генерированном бrome, показано на фиг. 1 (фиг. 7 из публикации EP 476862). Электрохимическая ячейка (83) разделена на анодный (91) и катодный (93) отсеки катионообменной мембраной (89). Целью является выделение золота, содержащегося в продуктивном растворе выщелачивания, посредством электроосаждения золота на катоде и образование брома на стороне анода. Анолит состоит из кислого раствора бромида. Бром образуется на стороне анода, и водный раствор брома подают в резервуар (97) выщелачивания. После разделения (99) жидкости и твердых веществ щелок от выщелачивания подают на сторону катода, где золото осаждается на катод. В публикации EP 476862 указано, что pH раствора, подаваемого к катоду, является сильнокислым. Отводимый поток католита направляют в подпиточный бак (101) и подпитывают бромидом посредством добавления бромида щелочного металла с получением исходного раствора анолита.

Золотосодержащие руды, которые трудно поддаются цианированию, называют "упорными рудами". Упорные руды и остатки после выщелачивания (тип отходов, образующихся в горно-обогажительных комбинатах, которые называют "хвостами") всегда создавали проблемы в золотодобывающей промышленности. Настоящее изобретение относится к выщелачиванию золота с использованием электролитически генерированного брома из таких источников золота.

Основным типом упорной золотосодержащей руды, являющейся устойчивой к цианированию, яв-

ляется сульфидсодержащая руда. Это руда, содержащая сульфидные минералы (такие как пирит, пирротит и стибнит), которые непроницаемы для выщелачивающего раствора. Вследствие этого выщелачивающий раствор не может легко достичь золота, заблокированного в сульфидных минералах. Поэтому сульфидсодержащие упорные руды обрабатывают посредством обжига для преобразования сульфида в оксид или другими окислительными способами предварительной обработки, прежде чем их можно будет подвергнуть выщелачиванию (например, посредством цианирования). Бром-бромидный выщелачиватель является альтернативой цианированию при выщелачивании упорной золотосодержащей руды в связи с его способностью одновременно окислять сульфид и золото. Однако показано [см. выше; Conference of Metallurgist Proceedings ISBN], что расход брома при выщелачивании упорной золотосодержащей руды для достижения примерно 70%-ного извлечения очень высок (более 500 кг/т). Экспериментальные результаты, приведенные в данной публикации, более или менее соответствуют этим данным. Эти наблюдения означают, что для того чтобы удовлетворить потребность в больших количествах брома для обработки упорной золотосодержащей руды, могут потребоваться либо прямое добавление в реактор выщелачивания элементарного брома (с высоким давлением и коррозионной природой его паров), либо подача слишком больших объемов бром-бромидного водного реагента.

Другие типы упорных руд содержат золото, связанное с углеродсодержащим веществом, или золото в форме твердого раствора совместно с другими минералами, такими как мышьяк, железо, медь, сурьма и теллур.

В настоящее время мы нашли технологическое решение, устраняющее указанные выше сложности, связанные с выщелачиванием упорных руд, и дополнительно включающее стадию эффективного извлечения золота. В варианте способа извлечение золота из упорной руды с использованием бром/бромидного выщелачивателя и отделение металла от щелока от выщелачивания осуществляют электролитически сходным образом. Бром, образующийся на аноде при окислении бромидов в водном растворе, переводит в раствор золото из упорной руды, которую добавляют к анодной стороне электролитической ячейки, или которая циркулирует через анодную сторону электролитической ячейки. После удаления частиц руды получают щелок от выщелачивания, содержащий растворимые комплексы  $\text{AuBr}_2^-$  /  $\text{AuBr}_4^-$ . Щелочная среда, образующаяся за счет генерации гидроксильных ионов на катоде при электролизе этого щелока от выщелачивания, обеспечивает хорошее извлечение золота за счет выпадения в осадок одной или более нерастворимых форм золота в катодном отсеке. Осадок собирают; мы обнаружили, что концентрация золота в обеззолоченном растворе является приемлемо низкой, что свидетельствует о хорошем извлечении золота посредством осаждения, обусловленного щелочной средой. Разумеется, золото обнаруживали после повторного растворения осадка в царской водке. Не желая быть связанными конкретной теорией, отметим, что механизмы, которые могут объяснять извлекаемость золота из щелочного электролизованного щелока от выщелачивания, включают химическое осаждение  $\text{Au}^{3+}$  из раствора в форме  $\text{Au}(\text{OH})_3$ ; химическое осаждение сульфида или сульфата  $\text{Au}^{1+}$  и/или  $\text{Au}^{3+}$ ; или восстановительное осаждение  $\text{Au}^{(0)}$  из объема раствора, совместно с другими гидроксидами. Электроосаждение золота на катоде, по-видимому, играет малую роль в извлечении золота из щелочного электролизованного щелока от выщелачивания.

Поэтому настоящее изобретение относится к способу извлечения золота из упорной золотосодержащей руды, который включает стадии

электролиза смеси, состоящей из частиц руды и водного раствора бромидов, в электролитической ячейке, содержащей анод и катод, при этом на аноде при окислении бромидов образуется бром, под действием которого золото растворяется в водной фазе;

отделение частиц руды от водной фазы с получением щелока от выщелачивания;

регулирование pH щелока от выщелачивания до щелочного диапазона для получения одного или более золотосодержащих осадков;

сбор золотосодержащего осадка (или осадков) и рециркуляция содержащего бромид обеззолоченного раствора для повторного использования в качестве исходного водного раствора бромидов.

Следует отметить, что извлечение золота из щелока от выщелачивания можно осуществить ниже по течению относительно стадии выщелачивания посредством добавления щелочного агента (например, гидроксида щелочного металла) к щелоку от выщелачивания с получением значения pH более 7,5, например - лежащего в диапазоне от 8 до 12, или посредством электролиза щелока от выщелачивания. То есть, успешно осуществляют выщелачивание руды с использованием генерированного на аноде брома и выделение золота из щелока от выщелачивания посредством подщелачивания. Поэтому в варианте осуществления настоящего изобретения pH щелока от выщелачивания сдвигают в щелочной диапазон посредством электролиза щелока от выщелачивания в электролитической ячейке, содержащей анод и катод (во второй электролитической ячейке), причем гидроксильные ионы образуются на катоде при восстановлении воды для получения щелочной среды.

Однако, как указано выше, более элегантный подход к выщелачиванию золота из упорной руды и извлечению золота из продуктивного раствора выщелачивания включает одновременное использование генерируемого на аноде брома для растворения золота из упорной руды и генерируемых на катоде гидроксильных ионов для осаждения золотосодержащего твердого вещества из продуктивного раствора

выщелачивания. Способ можно осуществить либо в реакторе периодического действия, состоящем из неразделенной или разделенной электролитической ячейки, или в полунепрерывном режиме, например - с циркуляцией потоков анолита и католита по двум отдельным замкнутым контурам потоков, причем потоком анолита является суспензия руды в водном растворе бромида, а поток католита состоит из продуктивного раствора выщелачивания, полученного в предыдущем прогоне. Мы используем термин "щелок от выщелачивания" для обозначения водной фазы, отделенной от остатка руды после выщелачивания определенной порции руды бром-бромидным выщелачивателем; термин "продуктивный раствор выщелачивания" в контексте настоящего изобретения является более широким термином, это может быть щелок от выщелачивания, полученный из предыдущих прогонов способа с использованием другой порции упорной руды. PLS в характерном случае содержит остаточный  $\text{Br}_2$ , например - до 1,2 мас. %.

Соответственно, настоящее изобретение обеспечивает способ извлечения золота из упорной золотосодержащей руды в электролитической ячейке, содержащей анодный и катодный отсеки, который включает стадии:

подачи анолита в анодный отсек, причем анолит является смесью частиц руды и водного раствора бромида;

подачи католита в катодный отсек, причем католит является продуктивным раствором выщелачивания, содержащим ионы  $\text{AuBr}_2^-$  и/или  $\text{AuBr}_4^-$ , который был получен после выщелачивания упорной золотосодержащей руды водным бром-бромидным выщелачивателем;

подачи электрического напряжения на электроды, за счет чего на аноде бромид окисляется до брома и растворяет золото в анолите, а вода восстанавливается на катоде с созданием щелочной среды для осаждения твердого вещества, содержащего золото, в католите;

отделения частиц руды от анолита с получением щелока от выщелачивания;

отделения содержащего золото осадка от католита для сбора содержащего золото осадка и получения обеззолоченного раствора, содержащего бромид, для повторного использования в качестве исходного водного раствора бромида.

Более предпочтительно, подача анолита в анодный отсек включает циркуляцию потока анолита между анодным отсеком и реактором выщелачивания, где частицы руды смешаны с водным раствором бромида, а подача католита в катодный отсек включает циркуляцию потока католита между катодным отсеком и реактором, содержащим продуктивный раствор выщелачивания.

Щелок от выщелачивания и содержащий бромид обеззолоченный раствор, которые отделены от потока анолита и потока католита, соответственно, можно использовать во время последующей эксплуатации в качестве исходных растворов для катодной стороны и анодной стороны электрохимической ячейки, соответственно.

Описанный выше подход изображен на фиг. 2, которая иллюстрирует способ, основанный на солюбилизации  $\text{Au}^{(0)}$  из руды под действием электролитически генерированного брома с одновременным электролитически управляемым осаждением ценного металла из продуктивного раствора выщелачивания (полученного в предыдущем прогоне) при щелочном pH. Основным компонентом установки, показанной на фиг. 2, является электрохимическая ячейка (1), разделенная на анодный и катодный отсеки (2 и 3, соответственно). Первый циркуляционный контур (4) обеспечивает путь потока между анодным отсеком (2) и резервуаром (5) с перемешиванием, оборудованным подходящими средствами перемешивания. Резервуар (5) служит реактором выщелачивания. Второй циркуляционный контур (6) обеспечивает путь потока между катодным отсеком (3) и резервуаром (7) с перемешиванием, в котором содержится продуктивный раствор выщелачивания.

Суспензию, состоящую из упорной золотосодержащей руды и воды, загружают в реактор через подающую линию (8). Содержание сульфида в упорных рудах, которые поддаются выщелачиванию способом по настоящему изобретению, варьируется от 0,5 мас. % до 30 мас. %, например - от 1 мас. % до 10 мас. %, например - от 1 мас. % до 5 мас. %. Массовое отношение твердое вещество/вода может лежать в диапазоне от 1:10 до 1:2. Упорная золотосодержащая руда поддается выщелачиванию в измельченной форме, но очень тонкий размол не требуется, и показано, что дробление руды до распределения частиц по размеру (измеренного посредством дифракции лазерного излучения), соответствующего  $D_{90} \leq 750$  мкм и  $D_{50} \leq 200$  мкм, обеспечивает хорошие результаты в лабораторном масштабе.

Суспензия течет по циркуляционному контуру (4) между резервуаром/реактором (5) выщелачивания и анодным отсеком (2) с помощью насоса, используемого для транспортировки суспензии. В лабораторном масштабе объемная скорость потока анолита лежит в диапазоне от 30 мл/мин до 90 мл/мин. Блок (9) разделения твердого вещества и жидкости, например - фильтрационный блок или гравитационный сепаратор, находится в жидкостной связи с потоком суспензии (например, с циркуляционным контуром (4)) для обеспечения отделения частиц обеззолоченной руды (10) от водной фазы, при этом образуется водный поток, состоящий из продуктивного раствора выщелачивания (11), который собирают и используют в следующем прогоне выщелачивания.

Продуктивный раствор выщелачивания, полученный из предыдущей стадии выщелачивания, добавляют в резервуар/реактор (7). Продуктивный раствор выщелачивания образует поток католита, который циркулирует между резервуаром (7) и катодной стороной (3) ячейки с помощью подходящего насоса

(не показан на рисунке). В лабораторном масштабе объемная скорость потока католита лежит в диапазоне от 30 мл/мин до 90 мл/мин. Восстановление воды, происходящее на катоде, приводит к образованию гидроксильных ионов параллельно с выделением водорода, который отводят из системы (выделяющийся водород, вероятно, можно использовать для различных целей), и с восстановлением брома до бромида (остаточного брома, содержащегося в PLS). Осадок прогрессивно накапливается в потоке католита в генерируемой на катоде щелочной среде при pH не менее 7,5, например не менее 8, например в диапазоне от 8 до 12, предпочтительно от 8,5 до 11,5, например от 9 до 11 или от примерно 9,5 до 10,5. Циркуляционный контур (6) потока оборудован блоком (12) разделения твердого вещества и жидкости для получения твердого осадка (13) и обеззолоченного раствора (14). Обеззолоченный раствор можно подпитать бромидом посредством добавления свежего источника бромида (не показан на рисунке) и использовать в качестве исходного потока в последующей стадии выщелачивания для подачи бромидного компонента бром-бромидного выщелачивателя.

Крупномасштабные процессы, например - выщелачивание 100 т/ч, в характерном случае могут требовать циркуляции потоков анолита и католита с объемной скоростью, лежащей в диапазоне от примерно 200 м<sup>3</sup>/ч до примерно 500 м<sup>3</sup>/ч. Во время работы поток анолита, состоящий из смеси упорной руды и водного раствора бромида щелочного металла, и поток католита, состоящий из продуктивного раствора выщелачивания, полученного в предыдущем прогоне, непрерывно рециркулируют в контурах (4 и 6, соответственно) потоков установки, изображенной на фиг. 2. Анолит постепенно приобретает характерный красно-коричневый цвет за счет генерируемого на аноде брома; выщелачивание, происходящее с использованием генерируемого на аноде брома, происходит до тех пор, пока уровень солиобилизованного золота не достигнет предварительно заданного порога. Затем работу ячейки прекращают и выпускают анолит в разделительный блок (9) для получения щелока (11) от выщелачивания (например, для использования в качестве потока католита в следующем прогоне). Сходным образом, периодически отбирают образцы католита для определения концентрации золота в водной фазе. Разделительный блок (12) активируется в ответ на сигнал, показывающий, что по существу все солиобилизованное золото удалено из водной фазы. Содержащие золото твердые вещества (13) впоследствии обрабатывают с использованием известных в металлургии способов выделения драгоценного металла, тогда как обеззолоченный раствор (14) направляют на хранение до следующего прогона.

Фиг. 3 иллюстрирует следующее технологическое решение, обеспечивающее непрерывный режим работы на основе концепции, показанной на фиг. 2. Этот вариант способа включает направление щелока от выщелачивания, отделенного от потока анолита, в циркуляцию потока католита и использование обеззолоченного раствора, отделенного от потока католита, в качестве исходного раствора, подаваемого в циркулирующий поток анолита.

После фазы запуска и после достижения стабильных условий щелок (11) от выщелачивания, собранный при разделении потока анолита на твердую и жидкую фазы в разделительном блоке (9), подают в реактор (7), содержащий продуктивный раствор выщелачивания. Сходным образом, обеззолоченный раствор (14), собранный при разделении потока католита на твердую и жидкую фазы в разделительном блоке (12), используют для подачи водного раствора бромида на анодную сторону ячейки.

Соответственно, другим аспектом настоящего изобретения является способ извлечения золота из упорной руды в электролитической ячейке, содержащей анодный и катодный отсеки, включающий стадии:

циркуляции потока анолита через анодный отсек, причем поток анолита состоит из смеси частиц руды и водного раствора бромида, при этом на аноде при окислении бромида образуется бром, за счет которого золото растворяется в водной фазе;

циркуляции потока католита через католитный отсек, причем поток католита состоит из продуктивного раствора выщелачивания, содержащего ионы  $\text{AuBr}_2^-$  и/или  $\text{AuBr}_4^-$ , который был получен после выщелачивания упорной золотосодержащей руды водным бром-бромидным выщелачивателем, при этом в католите образуется осадок, содержащий золото;

отделения частиц руды от потока анолита с получением щелока от выщелачивания и использование этого щелока от выщелачивания в качестве питающего раствора для катодного отсека;

отделения осадка, содержащего золото, от потока католита с получением содержащего бромид обеззолоченного раствора и использование этого обеззолоченного раствора в качестве содержащего бромид питающего раствора для анодного отсека.

Далее будут более подробно описаны конструкция электролитической ячейки (1) и ее работа в части, касающейся материалов электродов, их пространственной конфигурации, используемых значений напряжения и плотности тока.

Анод (А) и катод (С), установленные в электролитической ячейке (1), подсоединены к источнику питания, подающему постоянный ток (не показан на рисунке). Ячейка работает при напряжении, лежащем в диапазоне от 1 В до 9 В, например - от 3 В до 8 В, и при плотности тока, лежащей в диапазоне от 5 мА/см<sup>2</sup> до 100 мА/см<sup>2</sup>, например - от 10 мА/см<sup>2</sup> до 20 мА/см<sup>2</sup>. Анод (А) может быть изготовлен из графита (который в основном предпочтителен из-за его низкой стоимости и хорошей устойчивости при воздействии брома) или из подходящих металлов, включая электроды из переходных металлов с оксидным

покрытием (например, электроды с покрытием из  $\text{RuO}_2$  и  $\text{IrO}_2$ ), например - электроды с покрытием, изготовленные из титана или из сплава титана с другими металлами. Катод (С) может быть изготовлен из графита или титанового сплава (например, из титанового сплава 7 класса). Разделенная на отсеки конфигурация ячейки получена с использованием разделителя в форме ионообменной мембраны (типа Nafion®), помещенной в пространство между электродами для разделения ячейки на катодный и анодный отсеки, или диафрагмы (например, микропористого разделителя, изготовленного из стеклянных микроволокон, или сит, изготовленных из инертных материалов, таких как поливинилиденфторид (PVDF; от англ.: polyvinylidene fluoride) для обеспечения физического барьера между электродами и предотвращения перемещения твердых веществ между отсеками.

Электроды предпочтительно являются плоскими, имеют форму пластин и расположены параллельно друг другу. В установках лабораторного масштаба хорошие результаты были получены с использованием электродов, расстояние между которыми лежало в диапазоне от примерно 3 мм до примерно 7 мм, причем каждый электрод имел площадь активной поверхности, лежавшую в диапазоне от примерно 5  $\text{cm}^2$  до примерно 300  $\text{cm}^2$ . Крупномасштабное производство обычно требует использования электролитического блока с множеством отдельных ячеек, то есть установки большого числа анодов и катодов, которые попеременно размещены по ширине электролитического блока и электрически соединены с противоположными полюсами источника постоянного тока. Впускное и выпускное отверстия электролитического блока соединены с подходящими системами трубопроводов для равномерного распределения потоков анолита и католита в пространства между соседними электродами и для сбора и отведения выходящих потоков.

Можно также использовать электролитические ячейки с цилиндрической симметрией, то есть с корпусом, содержащим анодный и катодный отсеки, расположенные коаксиально и концентрически для обеспечения кольцевых пространств (например, внутренний отсек является анодным отсеком), в которые можно загрузить анолит и католит, или через которые можно рециркулировать потоки анолита и католита. В соответствующих отсеках установлены один или более стержневидных анодов и один или более стержневидных катодов.

Как указано выше, способы извлечения золота из твердого осадка, отделенного от продуктивного раствора выщелачивания в щелочной среде, в принципе известны. Твердое вещество можно обработать на месте добычи или в любом другом месте с использованием стандартных гидрометаллургических способов, таких как повторное выщелачивание, концентрирование, разделение и выделение. Для указанного выше можно использовать такие способы, как изменение pH, экстракция растворителем, абсорбция с использованием ионного обмена или активированного угля. См., например, описание подходящих способов в публикации *The Chemistry of Gold Extraction*; John Marsden, Iain House; SME, 2006. Следует отметить, что твердый осадок может содержать и другие металлы, кроме золота, как показывают экспериментальные результаты, приведенные ниже, например - Mn, Ni и Sb. Соответственно, способ по настоящему изобретению является потенциально применимым для извлечения золота и других ценных металлов из руд.

#### **Краткое описание графических материалов**

Фиг. 1 является схемой способа согласно публикации EP 476862 в соответствии с предшествующим уровнем техники.

Фиг. 2 является схемой способа согласно одному из вариантов осуществления настоящего изобретения.

Фиг. 3 является схемой способа согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения.

Фиг. 4 является иллюстрацией электрохимической ячейки, использованной в экспериментальной работе.

Фиг. 5 является фотографией H-образной ячейки, использованной в экспериментальной работе.

Фиг. 6 является полученным с использованием растрового электронного микроскопа с энергодисперсионной системой (SEM-EDS; от англ.: scanning electron microscope with energy dispersive system) изображением золотосодержащего твердого вещества, полученного способом по настоящему изобретению.

Фиг. 7 является SEM-EDS изображением золотосодержащего твердого вещества, полученного способом по настоящему изобретению.

Фиг. 8 является графиком зависимости от времени pH, измеренного на анодной и катодной сторонах электрохимической ячейки, работающей согласно способу по настоящему изобретению.

Фиг. 9 является гистограммой, демонстрирующей выделяемость металлов из PLS как функцию pH.

#### **Описание примеров осуществления изобретения**

В исследованиях упорных золотосодержащих руд, описанных ниже, испытывали руду, добытую из золоторудного месторождения в Кыргызстане. Руду проанализировали с целью определения ее металлических компонентов. Анализ, описанный в данной публикации, выполнили с использованием 1) пламенного анализа на золото: FAA505: пламенный анализ на золото 50 г руды с атомно-абсорбционным окончанием; и 2) мультиэлементной масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICPMS; от англ.: inductively coupled plasma mass spectrometry): IMS40B: гидролиз смесью 4 кислот, пламенный анализ с

ICPMS-окончанием, мультиэлементный (49 элементов). Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Элемент	Концентрация	Единицы измерения
Al	4,46	%
As	1,34	%
Fe	4,15	%
Ca	2,60	%
S	2,6	%
Ag	18	млн <sup>-1</sup>
Au	4,12	млн <sup>-1</sup>
Cu	436	млн <sup>-1</sup>

Образцы руды размалывали; получали распределение частиц по размеру, указанное ниже (измерено способом дифракции лазерного излучения с использованием прибора Malvern PSD 3000):  $D_{90} = 720$  мкм,  $D_{50} = 169$  мкм,  $D_{10} = 4,45$  мкм. Измельченную руду использовали в исследованиях с выщелачиванием.

Пример 1 (сравнительный). Выщелачивание упорной золотосодержащей руды посредством добавления в реактор выщелачивания водного  $Br_2/Br^-$  выщелачивателя.

Выщелачивание золота из упорной руды исследовали посредством смешивания 120 г бром-бромидных выщелачивающих растворов с образцами упорной руды, масса которых была равна 60 г, в стеклянных флаконах объемом 0,5 л. Использовали выщелачивающие растворы с различными концентрациями брома/бромидов, как указано в таблице ниже, чтобы определить уровень выщелачивания золота при увеличении концентрации брома/бромидов. После перемешивания в течение 30 мин содержимое сосуда фильтровали через стекловолоконный фильтр и обеззолоченную руду анализировали посредством пробирного анализа. Условия испытания и его результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Концентрация выщелачивающего раствора $[Br_2]$ ; $[Br^-]$ (масс. %)	Общее количество $Br_2$ (г/100 г руды)	Общее количество NaBr (г/100 г руды)	Выщелачивание золота (%)
5%;5%	10/100	10/100	0,7%
10%;10%	20/100	20/100	9,1%
20%;20%	40/100	40/100	86,1%

Результаты показывают, что для достижения приемлемого уровня выщелачивания необходимы большие объемы водного бром-бромидного реагента.

Примеры 2 и 3. Выщелачивание упорной золотосодержащей руды с использованием электролитически генерированного водного  $Br_2/Br^-$  реагента.

Экспериментальная установка, использованная для испытаний с выщелачиванием, включала стеклянный реактор объемом 1 л, оборудованный мешалкой Ika Eurostar 60 и электрохимической ячейкой (Electro MP Cell производства компании ElectroCell) и соединенный с перистальтическим насосом (WATSON MARLOW 323D) для обеспечения циркуляции суспензии, состоявшей из раствора бромидов натрия и частиц руды между реактором и электрохимической ячейкой. Вид сбоку отдельных элементов, использованных для сборки электрохимической ячейки (30), показан на фиг. 4. Графитовые электродные пластины обозначены ссылочными номерами (31), (36). Проточная рамка (33), изготовленная из поливинилиденфторида (PVDF), расположена между парой электродов, которые находятся на расстоянии 5 мм друг от друга. Свободное пространство (34) поливинилиденфторидной рамки обеспечивает пространство для потока электролизуемого раствора, подвергающегося воздействию напряжения, поданного на электроды; активная площадь каждого электрода равна 204 см<sup>2</sup>. Другая (неактивная) поверхность каждого электрода совмещена с пластиной (35, 32) из PVDF, расположенной между электродом и первой (37) и второй (38) концевыми пластинами, изготовленными из нержавеющей стали, которые размещены на соответствующих концах конструкции. Отверстия для размещения монтажных болтов (39) расположены в углах концевых пластин и

PVDF-пластин для обеспечения плотного скрепления всей совокупности пластин. При совмещении друг с другом отдельных пластин образуется проход через отверстия (40), направляющий поток суспензии из реактора в пространство (34). Выходящий поток возвращается в реактор через проход, образованный отверстиями (41) (направление потока жидкости указано стрелками).

В стеклянный реактор загружали раствор бромида натрия. Руду добавляли постепенно при перемешивании (100 об/мин). Затем включали перистальтический насос (150 об/мин) и снижали скорость перемешивания в реакторе до 70 об/мин; объемная скорость циркулирующего потока был равна 55 мл/мин. Через 5 мин начинали эксплуатацию электрохимической ячейки; ячейка работала при постоянном токе, равном 2 А. Циркулирующий раствор приобретал красно-коричневый цвет, что свидетельствовало об образовании брома. В конце экспериментов суспензию сливали из реактора и фильтровали. Выщелачивание золота из обеззолоченной руды измеряли способом пламенного анализа. Точные условия испытания и его результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3

Пример	Руда (г)	Выщелачивающий раствор	Время циркуляции	Ток	Выщелачивание золота (%)
2	200	800 г раствора NaBr с концентрацией, равной 20 масс. %	17 часов	2 А	79,5
3	100	900 г раствора NaBr с концентрацией, равной 5 масс. %	8,5 часов	2 А	81,3

Пример 4. Извлечение золота из продуктивного раствора выщелачивания в электрохимически созданной щелочной среде.

Продуктивный раствор выщелачивания, содержащий  $0,11 \text{ млн}^{-1}$  золота (по результатам измерения способом ICP-MS), подали в не разделенную на отсеки электрохимическую ячейку (Electro MP Cell производства компании ElectroCell). Площадь каждого из двух электродов, установленных в ячейке, была равна примерно 200 см. Электроды отстояли друг от друга на расстоянии, равном 5 мм. Было приложено напряжение, равное 4 В. Во время процесса рН раствора изменился до щелочного и достиг значения, равного примерно 8,73. Наблюдалось образование и выпадение в осадок твердых веществ в электрохимической ячейке. Через 6 ч содержимое ячейки слили и профильтровали. Концентрация золота, измеренная в фильтрате (для фильтрации использовали фильтровальный диск из стеклянного микроволокна производства компании Sartorius), была равна  $10 \text{ млрд}^{-1}$ ; таким образом, было определено, что извлечение золота составило 91%.

Пример 5. Выщелачивание золота из упорной руды с использованием  $\text{Br}_2$ , электролитически генерируемого в анодной полуячейке, с одновременным извлечением золота из продуктивного раствора выщелачивания в катодной полуячейке.

Экспериментальная установка изображена на фиг. 5. Н-образная электрохимическая ячейка (1) состоит из анодного отсека (2) и катодного отсека (3), каждый из которых имеет форму по существу цилиндрического стеклянного флакона, имеющего высоту, примерно равную 100 мм, наружный диаметр, равный 55 мм и внутренний диаметр, равный 50 мм. Два флакона соединены проходом (20), состоящим из двух частей (20А) и (20С), отходящих от боковых поверхностей анодного и катодного цилиндрических флаконов, соответственно; части соединены друг с другом для формирования прохода, который имеет длину, равную 120 мм, и диаметр, примерно равный 35 мм. Соответственно, общая длина Н-образной электрохимической ячейки равна 230 мм. Отсеки разделены диском из стеклянного микроволокна производства компании Sartorius (90 мм), размещенным поперечно посередине прохода (21), соединяющего два отсека; диск блокирует перенос твердых частиц с одной стороны на другую через проход, соединяющий флаконы.

Анод (А) и катод (С) изготовлены из графитовых пластин, например - из пластин, имеющих длину, равную 150 мм, ширину, равную 30 мм, и толщину, равную 5 мм. Во время работы уровень жидкости в Н-образной электрохимической ячейке равен 40 мм. Анод и катод погружены в анолит и католит, соответственно, таким образом, что нижний конец каждого электрода расположен на 15 мм выше дна флакона; соответственно, активная площадь каждого электрода равна  $30 \text{ мм} \times 25 \text{ мм}$ . Электроды в цилиндрическом флаконе расположены концентрически, то есть продольная ось электрода коаксиальна с цилиндрическими флаконами, поэтому электроды находятся друг от друга на расстоянии, равном 17 см (расстояние от поверхности до поверхности). Анод (А) и катод (С) электрически соединены с источником постоянного тока (не показан на рисунке).

В анодный отсек помещали измельченный образец (8,25 г) и водный раствор бромида натрия (80 г) с концентрацией, равной 4 мас.%. Полученный ранее продуктивный раствор выщелачивания (72,5 г) загружали в катодный отсек.

Между электродами прикладывали электрический потенциал, равный 8 В, на 3,5 ч. Элементарный

бром выделялся на анодной стороне, где руда была суспендирована в растворе бромида натрия, о чем свидетельствовало появление характерного красно-коричневого цвета. На катодной стороне раствор становился мутным. В конце эксперимента pH на анодной стороне и катодной стороне был равен примерно 2 и примерно 12, соответственно.

Содержимое каждого из отсеков по отдельности извлекли из ячейки и профильтровали для удаления твердых веществ (то есть из анолита удалили освобожденную от металла руду, а из католита удалили золотосодержащий преципитат). Прозрачный фильтрат с анодной стороны и прозрачный фильтрат с катодной стороны проанализировали с использованием масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) для обнаружения золота (использовали прибор Nexion300XX производства компании PerkinElmer). Результаты приведены в табл. 4.

Таблица 4

	Анодная сторона	Катодная сторона
Начальная концентрация Au в водной фазе (млрд <sup>-1</sup> )	0	23,8 млрд <sup>-1</sup>
Конечная концентрация Au в водной фазе (млрд <sup>-1</sup> )	26 млрд <sup>-1</sup>	< 10 млрд <sup>-1</sup>

Видно, что на анодной стороне, где выделялся элементарный бром, было обеспечено выщелачивание из упорной золотосодержащей руды, при этом золото солюбилизировалось в водном выщелачивающем растворе. Параллельно, на катодной стороне при образовании щелочного pH золото отделилось от водного продуктивного раствора выщелачивания.

Пример 6. Выщелачивание золота из упорной руды с использованием Br<sub>2</sub>, электролитически генерируемого в анодной полуячейке, с одновременным извлечением золота из продуктивного раствора выщелачивания в катодной полуячейке: SEM-EDS анализ осадка, собранного на катодной стороне.

В эксперименте использовали H-образную ячейку, проиллюстрированную на фиг. 5. Процедура и эксплуатационные параметры были такими же, как описанные в примере 5.

В анодный отсек поместили измельченный образец (10,6 г) и водный раствор бромида натрия (100 г) с концентрацией, равной 4 мас.%. В катодный отсек загрузили полученный ранее продуктивный раствор выщелачивания (101,4 г), обогащенный золотом, растворенным в водном растворе брома/бромида, для исследования выделяемости золота при восстановлении воды на катодной стороне.

Между электродами приложили электрический потенциал, равный 8 В, на 3,5 ч. В конце эксперимента содержимое каждого из отсеков извлекли из ячейки и профильтровали для удаления твердых веществ. Твердое вещество, образовавшееся на катодной стороне, осторожно промыли 45 мл бидистиллированной воды, высушили и проанализировали посредством SEM-EDS микроскопии. Полученные изображения приложены в форме фиг. 6 и 7, а соответствующие результаты анализа представлены в форме таблиц рядом с изображениями.

На левом изображении из фиг. 6 видна светлая область, расположенная примерно посередине изображения. Эту область и некоторые дополнительные точки вокруг нее исследовали с целью определения химического элементного состава (всего 6 точек - см. правое изображение). Представленные в таблице результаты показывают, что золото можно извлечь из водного продуктивного раствора выщелачивания при щелочном pH, образовавшемся на катодной стороне; золото выпало в осадок в форме частиц среди частиц, не содержащих золота. Фиг. 7 и соответствующий химический состав также свидетельствуют о наличии области с высоким содержанием золота (точка 1) и области, не содержащей золота (точка 2) в твердом веществе, полученном на катодной стороне.

Пример 7. Выщелачивание золота из упорной руды с использованием электрохимически генерируемого Br<sub>2</sub> при одновременном отделении золота от продуктивного раствора выщелачивания в электрохимически генерируемой щелочной среде: схема способа, основанного на циркулирующих потоках анолита и католита.

Экспериментальная установка, использованная в этом примере, схематически изображена на фиг. 2. Она включает проточную электрохимическую ячейку (1), разделенную на анодный и катодный отсеки (2 и 3, соответственно). Электрохимическая ячейка (1), использованная в эксперименте, подробно описана в примерах 2 и 3. В этом эксперименте ячейка была разделена разделителем Daramic на два отсека. Каждый отсек был оборудован перистальтическим насосом (WATSON MARLOW 323D) для обеспечения циркуляции суспензии, состоящей из раствора бромида натрия и частиц руды между резервуаром (5) и анодным отсеком (2), и циркуляции между PLS, содержащимся в резервуаре (7), и катодным отсеком (3). В эксперименте резервуар (5) был стеклянным реактором объемом 1 л, оборудованным мешалкой Ika Eurostar 60, а резервуар (7) был круглодонной колбой.

Руду поместили в стеклянный реактор (5) объемом 1 л. Образец руды имел содержание золота, равное 2,14 млн<sup>-1</sup>; он состоял из 50% свежей руды и 50% обедненной руды. В реактор (5) добавили водный раствор бромида натрия (800 г раствора с концентрацией, равной 4 мас.%). Суспензию перемешивали со скоростью, равной 130 об/мин. PLS из предыдущего прогона (856 г, содержание золота, равное 75 млрд<sup>-1</sup>)

загрузили в круглодонную колбу (7).

Потоки анолита и католита перекачивали соответствующими перистальтическими насосами со скоростью 100 об/мин. Ток в ячейке был задан равным 2 А, и эксперимент длился в течение 6 ч. Периодически регистрировали изменения рН на анодной и катодной сторонах. Графики зависимости рН от времени, приведенные на фиг. 8, демонстрируют образование щелочной среды на катодной стороне.

В конце эксперимента обедненную руду выделили посредством фильтрации с анодной стороны и проанализировали с использованием пламенного анализа с целью определения содержания металлов, оставшихся в руде. В пламенном анализе было обнаружено, что концентрация золота в руде снизилась до 0,46 млрд<sup>-1</sup> золота, что показывает, что 79% золота было выщелочено с помощью электрохимически генерированного брома.

Преципитат, образовавшийся на катодной стороне, выделили посредством фильтрации. Преципитат и его маточный раствор (фильтрат, полученный с катодной стороны) подвергли ICP анализу с целью определения количества металла, извлеченного из PLS в щелочных условиях. ICP анализ показал, что было выделено 63% золота (28 млрд<sup>-1</sup> золота измерено в фильтрате). Содержание золота в собранном преципитате было равно примерно 1 млрд<sup>-1</sup>. ICP анализ обнаружил и другие металлы, выделенные совместно с золотом, что показано в таблице ниже.

Таблица 5

Элемент	Концентрация	Единицы измерения	Элемент	Концентрация	Единицы измерения
Ag	13	млн <sup>-1</sup>	Na	3,75	%
Al	1,32	%	Ni	97	млн <sup>-1</sup>
As	1,35	%	Pb	0,19	%
Cd	31	млн <sup>-1</sup>	Sb	464	млн <sup>-1</sup>
Cu	473	млн <sup>-1</sup>	Sr	110	млн <sup>-1</sup>
Fe	7,35	%	Ti	25	млн <sup>-1</sup>
Mg	4,78	%	V	11	млн <sup>-1</sup>
Mn	0,92	%	Zn	0,49	%

Пример 8. Извлечение металлов из PLS при различных значениях рН.

В следующей серии экспериментов исследовали извлечение различных металлов из смеси PLS как функцию рН для определения оптимального значения рН для выделения металлов. К образцам смеси PLS массой 100 г добавляли гидроксид натрия до достижения целевого значения рН (исследовали диапазон значений рН от 4 до 12 с шагом, равным 2 единицам рН, а именно - рН 4, 6, 8, 10 и 12; растворы с рН 4, 6, 8 и 10 получили посредством добавления 10%-ного водного раствора NaOH к образцу PLS; раствор с рН 12 получили посредством добавления водного раствора и твердого NaOH). Затем из каждого образца выделили выпавшие в осадок твердые вещества и определили содержание металлов посредством ICP анализа. Результаты представлены в форме гистограммы на фиг. 9. Видно, что выделяемость золота достигает максимальных значений при значении рН, примерно равном 10; увеличение рН до 12 может привести к снижению извлечения золота.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ извлечения золота из сульфидсодержащей упорной золотосодержащей руды в электролитической ячейке, содержащей анодный и катодный отсеки, включающий стадии, на которых

подают анолит в анодный отсек, причем анолит представляет собой смесь частиц руды и водного раствора бромида;

подают католит в катодный отсек, причем католит представляет собой продуктивный раствор выщелачивания, содержащий ионы  $AuBr_2^-$  и/или  $AuBr_4^-$ , который был получен после выщелачивания упорной золотосодержащей руды водным бромным/бромидным выщелачивателем;

подают электрическое напряжение на электроды, за счет чего на аноде бромид окисляется до брома с растворением золота в анолите, а на катоде восстанавливается вода с образованием щелочной среды и осаждением твердого вещества, содержащего золото, в католите;

отделяют частицы руды от потока анолита с получением шелока от выщелачивания;

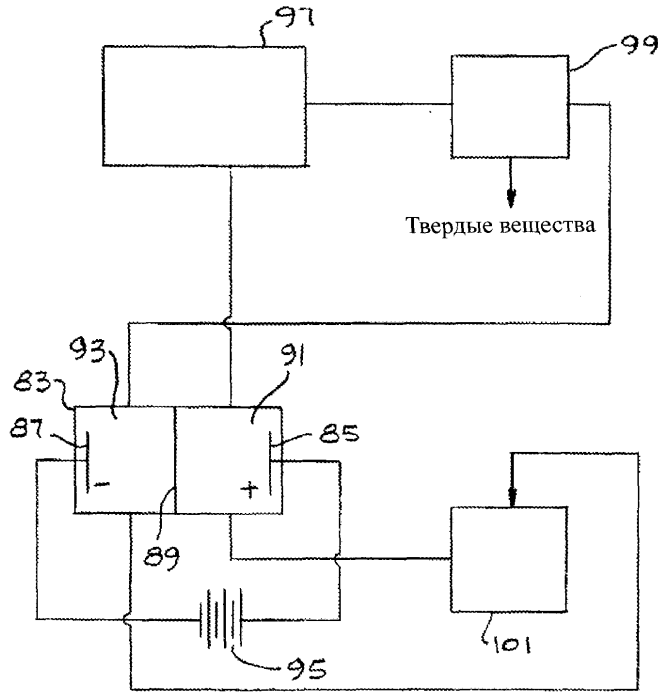
отделяют содержащий золото осадок от католита для сбора содержащего золото осадка и получения обеззолоченного раствора, содержащего бромид, для повторного использования в качестве исходного водного раствора бромида.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что подача анолита в анодный отсек включает циркуляцию потока анолита между анодным отсеком и реактором выщелачивания, где частицы руды смешаны с водным раствором бромида, а подача католита в катодный отсек включает циркуляцию потока католита ме-

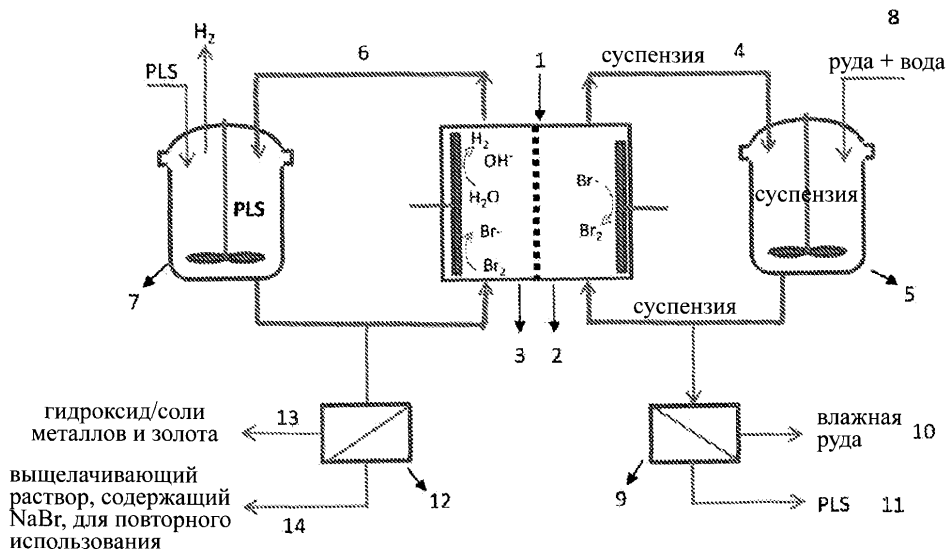
жду катодным отсеком и реактором, содержащим продуктивный раствор выщелачивания.

3. Способ по п.2, включающий направление щелока от выщелачивания, отделенного от потока анолита, в циркуляцию потока католита, и использование обеззолоченного раствора, отделенного от потока католита, в качестве исходного раствора в циркуляции потока анолита.

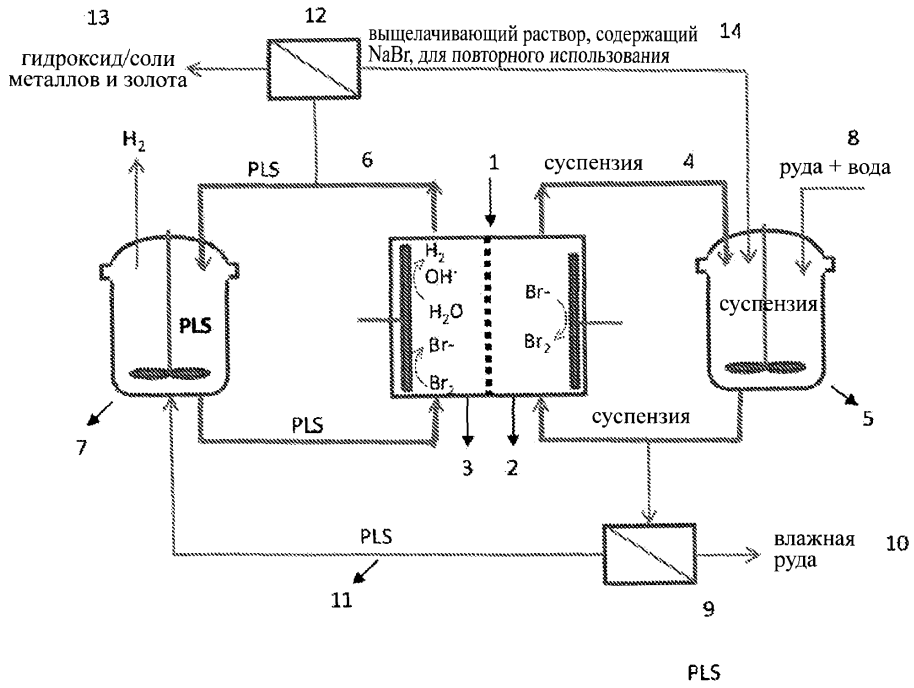
4. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что содержание сульфида в упорной руде составляет от 1 до 10 мас.%.  
 5. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что рН щелочной среды, при котором выпадает в осадок содержащее золото твердое вещество, находится в диапазоне от 7,5 до 11,5.



Фиг. 1

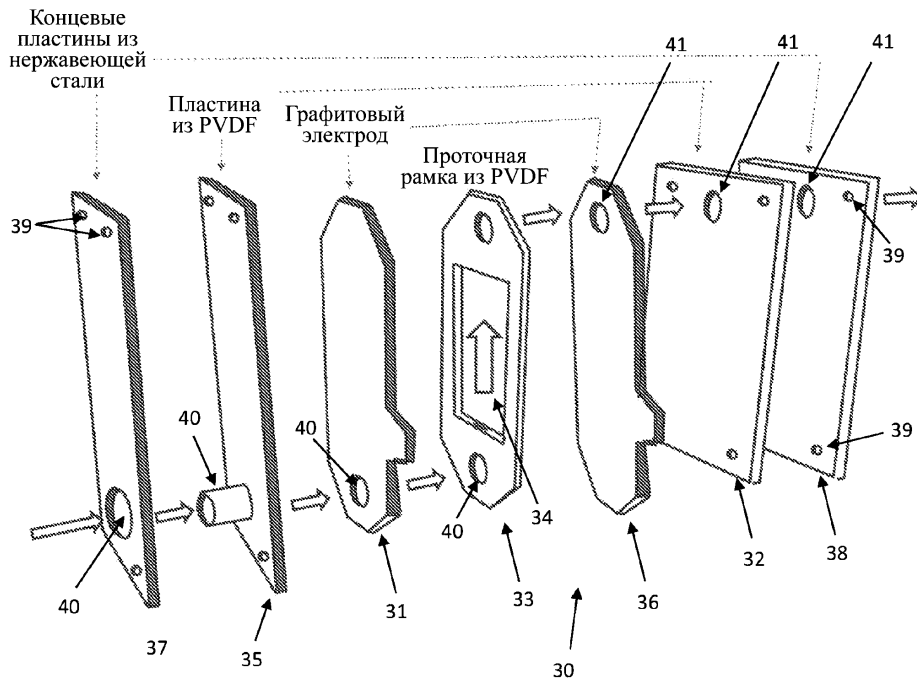


Фиг. 2

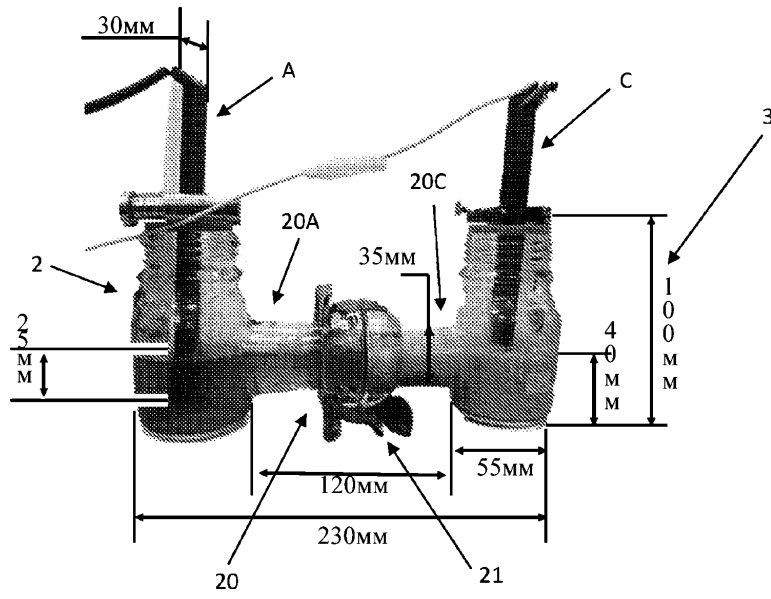


\*PLS = Продуктивный раствор выщелачивания

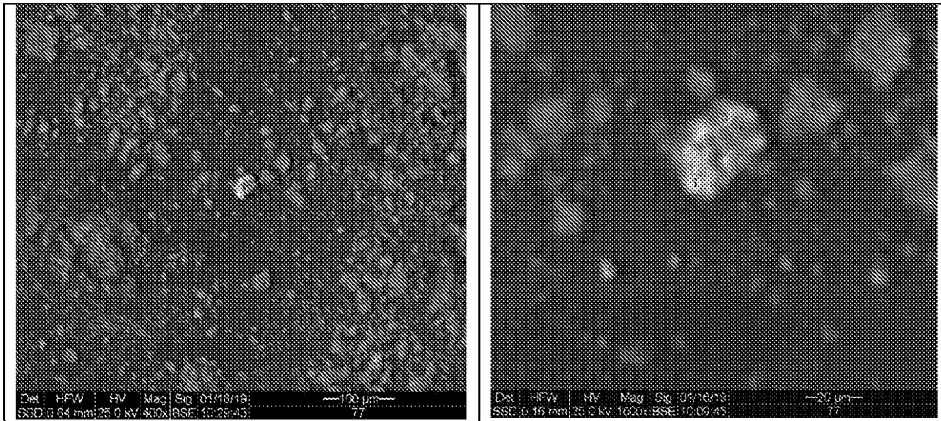
Фиг. 3



Фиг. 4

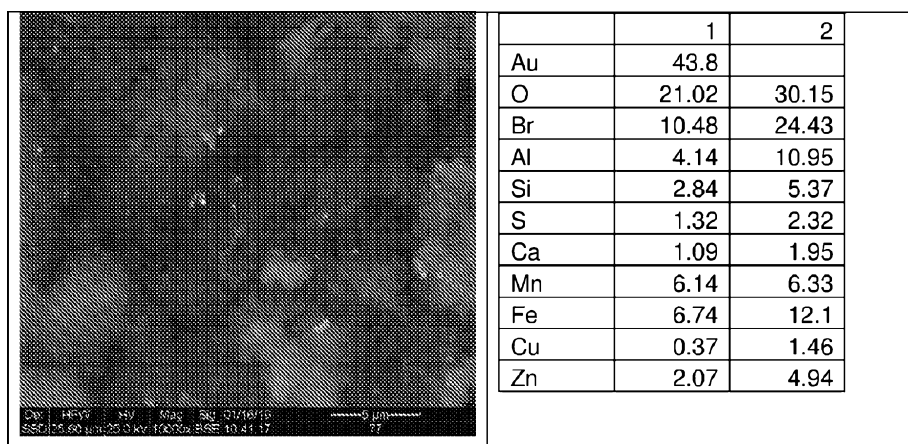


Фиг. 5

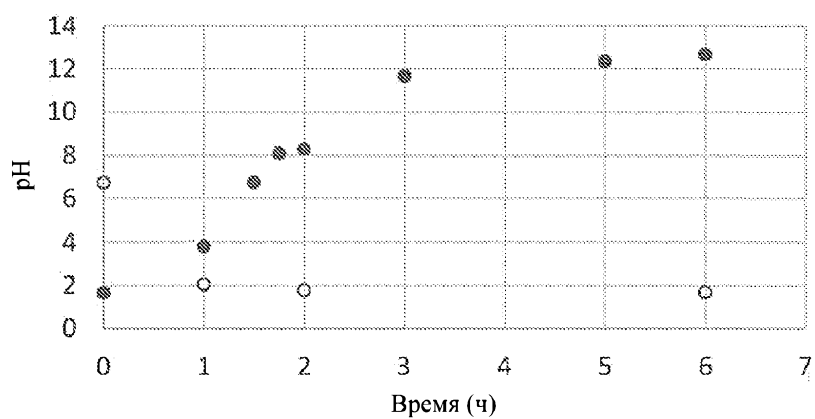


	1	2	4	5	6	3
Au	46.28	76.43	26.06	40.76	73.91	
O	10.91	4.95	24.12	19.7	9.02	28.58
Mg	5.12	1.8	12.34	7.43	3.05	20.69
Br	3.43	0.59	7	5.42	1.46	9.57
Si	2.48	0.48	4.43	3.92	1.02	5.73
S	2.48	0.46	2.44	1.93	0.65	2.45
Ca	0.86	0.46	1.98	1.73	0.68	2.66
Mn	3.32	3.07	5.64	4.67	2.18	5.7
Fe	4.7	5.66	10.26	5.9	2.93	20.24
Cu	6.23	3.28	1.73	3.16	2.9	1.18
Zn	14.19	2.81	4.02	5.38	2.19	3.19

Фиг. 6

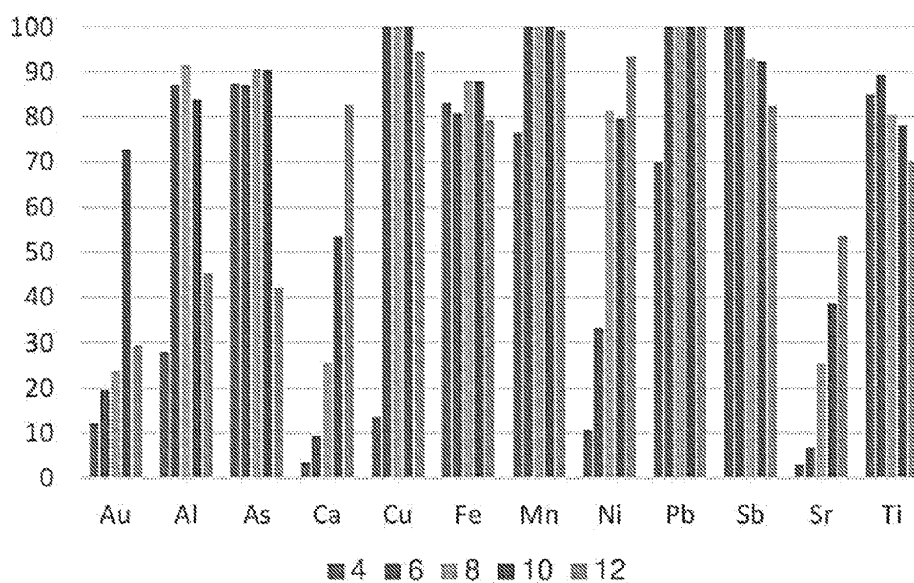


Фиг. 7



● pH с катодной стороны ○ pH с анодной стороны

Фиг. 8



Фиг. 9



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2