



ŘÁD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

232718

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 22 B 11/04

[22] Přihlášeno 24 09 81
[21] (PV 7053-81)

[32] [31] [33] Právo přednosti od 29 09 80
(Pe 5799) Austrálie

[40] Zveřejněno 17 07 84

[45] Vydáno 15 01 87

(72)

Autor vynálezu

EVERETT PETER KENNETH, CHATSWOOD (Austrálie)

(73)

Majitel patentu

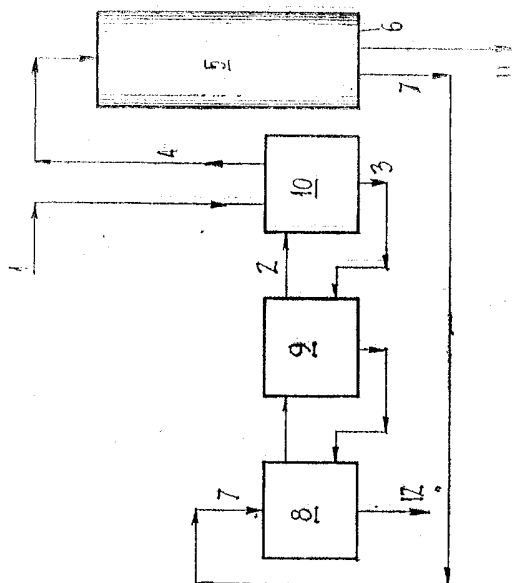
DEXTEC METALLURGICAL PTY. LTD., NORTH SYDNEY (Austrálie)

(54) Způsob získávání stříbra a/nebo zlata z rud a koncentrátů

1

Připraví se směs rudy nebo koncentráту a koncentrovaného elektrolytu obsahujícího chloridové ionty, která se udržuje při teplotě 0 °C až teplotě varu elektrolytu, přičemž se udržováním pH směsi nad hodnotou 2 převede stříbro a/nebo zlato do roztoku, načež se stříbro a/nebo zlato vysráží z tohoto roztoku uvedením roztoku do styku s kovem majícím vyšší potenciál v elektrochemické řadě než stříbro a/nebo zlato.

2



Vynález se týká způsobu získávání stříbra a/nebo zlata z rud a koncentrátů hydrometalurgickým postupem.

Stříbro a zlato se získávají ve větších množstvích jako vedlejší produkt při tavení rud a koncentrátů, jež je součástí výroby kovů, např. mědi a olova. Obecně se těchto tavicích postupů nepoužívá k zpracování rud obsahujících malá množství stříbra bez podstatných podílů mědi, olova apod., které jsou u těchto postupů z ekonomických hledisek nutné.

Chudé stříbrné rudy jsou zpravidla zpracovávány flotací a kyanidováním. V důsledku nejrůznějších minerálních podílů v těchto rudách jsou však výtěžky těchto postupů nízké. Příkladem tohoto druhu minerálních hornin jsou rozsáhlé na stříbro chudé usazeniny v okolí města Barstow v Kalifornii. Při použití konvenčních technik lze dosáhnout u většiny vzorků jen asi 50% výtěžku obsaženého stříbra.

Při zpracovávání obrovských množství zmíněné, většinou chudé rudy jsou provozní náklady značně důležité, neboť i takové operace, jako je ohřev rudy, případně použití reagentů, tlaku a speciálních zařízení, ovlivňují nepříznivě hospodárnost tohoto postupu.

V U. S. patentovém spise č. 4 131 454 je popsán způsob selektivního oddělování zlata a stříbra z roztoků pomocí aktivního uhlí a jodidu z chloridových roztoků. Použití jodidu je poměrně nákladné a tvorba jodidu stříbrného vyžaduje další operace vedoucí k získání kovového stříbra.

V U. S. patentovém spise č. 4 127 639 je popsán způsob selektivního oddělování olova a stříbra z roztoků chloridů pomocí sírníků, např. sirovodíku. Podle U. S. patentového spisu 4 124 454 je nutno použít dalších postupů ke konverzi sírníku stříbrného na kov.

V U. S. patentovém spise č. 4 124 379 je popsán způsob srážení stříbra ve formě amalgamu. Pro konečné získání stříbra je opět zapotřebí dalších postupů.

V U. S. patentovém spise č. 4 113 471 je popsán způsob rozpouštění stříbra v roztoku chloridu pod tlakem v rozmezí 14 až 42 MPa a při teplotě 125 až 225 °C. V důsledku toho vyžaduje tento proces nákladné zařízení a přísné sledování pracovních parametrů.

V U. S. patentovém spise č. 4 110 109 jsou popsány způsoby zdokonaleného srážení stříbra na ocelové vlně při inhibování vedlejší reakce. Tato reakce pozůstává z napadení ocelové vlny vodíkovým iontem.

V U. S. patentovém spise č. 4 035 181 jsou popsány další způsoby, jak omezit napadení ocelové vlny vodíkovým iontem při srážení stříbra.

V U. S. patentovém spise č. 3 774 995 je popsáno zařízení na získávání stříbra cementací z fotografických roztoků na tkaninovém sítu. Toto zařízení je poměrně ná-

kladné, což, jak vyplývá z předchozího, má nepříznivý vliv na uvádění tohoto postupu do praxe.

V U. S. patentovém spise č. 3 369 801 je popsáno další poměrně nákladné zařízení k použití materiálu, jako např. ocelové vlny, k cementaci stříbra z fotografických roztoků.

V U. S. patentovém spise č. 418 961 je popsáno rozpouštění kovů v roztocích chloridů a srážení stříbra na olovu, které je, jak se ve spisu doslovně praví, zdaleka výhodnější než železo, měď nebo kterýkoliv jiné kovy, jejichž použití by mohlo být navrhováno pro získávání stříbra z jejich roztoků.

Vynález si klade za úkol navrhnout nenákladný postup, jehož výsledkem je vysoký výtěžek vysoce jakostního stříbra při použití jednoduchého levného zařízení s vyloučením tvorby nebezpečných zplodin. Podmínky tohoto postupu lze rovněž přizpůsobit získávání zlata.

Výše uvedené nedostatky jsou z převážné části odstraněny u způsobu získávání stříbra a/nebo zlata z rud a koncentrátů podle tohoto vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se připraví směs rudy nebo koncentráta a koncentrovaného elektrolytu obsahujícího chloridové ionty, která se udržuje při teplotě 0 °C až teplotě varu elektrolytu, přičemž udržováním pH směsi nad hodnotou 2 se převede stříbro a/nebo zlato do roztoku, načež se stříbro a/nebo zlato vysráží z tohoto roztoku uvedením roztoku do styku s kovem majícím vyšší potenciál v elektrochemické řadě než stříbro a/nebo zlato.

Do směsi rudy nebo koncentráta a koncentrovaného elektrolytu obsahujícího chloridové ionty se s výhodou uvádí plyn obsahující kyslík.

Je výhodné používat směsi, která obsahuje navíc ionty mědi.

Ke směsi se přidávají chloridové ionty nebo chloranové ionty.

Je-li ve směsi přítomno zlato, udržuje se směs na hodnotě pH vyšší než 4.

Jako kovu s vyšším potenciálem se používá železa nebo oceli.

Srážení stříbra a/nebo zlata se provádí v koloně obsahující množství podélných železných nebo ocelových prvků, přičemž jsou tyto prvky uspořádány vzájemně rovnoběžně, se svislou orientací. Prvky tvoří náplň z odpadu po obrábění oceli, přičemž velikost jednotlivých částic včetně dutin je větší než 5 mm.

Rozpouštění stříbra a/nebo zlata se provádí v kontaktním reaktoru, s výhodou protiproudovém, a alespoň část výsledného stříbra a/nebo zlata obsaženého v roztoku se sráží v oddělené nádobě.

Roztok zbavený stříbra a/nebo zlata přicházející ze srážení se vrací do roztoku nacházejícím se v protiproudovém reaktoru.

Roztok zbavený stříbra a/nebo zlata zby-

lý po srážení se recykluje do protiproudového kontaktního reaktoru.

Při zpracování rudy nebo koncentrátů obsahujících jak stříbro, tak i zlato, se připraví směs rudy nebo koncentráty a koncentrovaného elektrolytu obsahujícího chloridové ionty, směs se udržuje při teplotě 0 °C až teplotě varu elektrolytu a na hodnotě pH dostatečné k selektivnímu přechodu stříbra do roztoku, načež se stříbro sráží z tohoto roztoku stykem s kovem majícím vyšší potenciál v elektrochemické řadě než stříbro, načež se pH roztoku upraví na hodnotu, při níž zlato přechází do roztoku, které se pak sráží z tohoto roztoku stykem s kovem majícím v elektrochemické řadě vyšší potenciál než zlato.

Výhodou způsobu podle vynálezu je, že odstraňuje nevýhody výše uvedených známých postupů a poskytuje nenákladný způsob rozpouštění stříbra a/nebo zlata z celé řady minerálů v levném elektrolytu, po němž následuje jednoduchý a nenákladný postup, při němž se získává vysoce jakostní produkt. Způsob vylučuje tvorbu cizích iontů v roztoku.

Způsob získávání vzácného kovu z rudy nebo koncentrátů obsahujících takový kov zahrnuje:

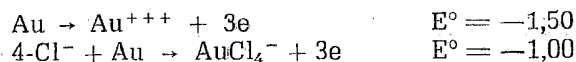
(1) přípravu směsi rudy nebo koncentráty a elektrolytu obsahujícího chloridové ionty a udržování této směsi na teplotě 0 °C až teplotě varu tohoto elektrolytu, čímž vzácný kov přejde do roztoku, a

(2) srážení vzácného kovu z tohoto roztoku tím, že se roztok uvede do styku s kovem o vyšším potenciálu v elektrochemické řadě než má vzácný kov. Jde-li o získávání zlata, je nutno nastavit pH roztoku na hodnotu vyšší než 4, s výhodou vyšší než 7, aby mohlo dojít k rozpouštění zlata, které lze získávat buď odděleně, nebo spolu se stříbrem.

Obecný způsob oddělování iontů stříbra z roztoku je srážení ve formě chloridu podle rovnice $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$.

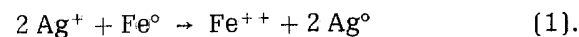
Chlorid stříbrný je však rozpustný v nadbytku chloridu za tvorby pevného Ag/Cl komplexu. Předložený vynález umožňuje rychle a účinně extrahovat stříbro z mnoha rud a koncentrátů při nízkých teplotách (např. 20 až 30 °C) a mírně kyselých podmínkách za použití koncentrovaného roztoku chloridu pro podporu tvorby zmíněného komplexu. Kromě toho získávání stříbra z roztoku popsaným způsobem nemá za následek tvorbu cizích iontů v roztoku, což by normálně vyžadovalo pravidelnou výměnu roztoku. Pevný komplex tvořený stříbrem v koncentrovaném roztoku chloridu podporuje pravděpodobně oxidaci minerálů obsahujících stříbro tím, že snižuje požadovaný oxidační potenciál.

Oxidace zlata je rovněž podporována koncentrovaným roztokem chloridu, jak je patrné z níže uvedených hodnot potenciálu:

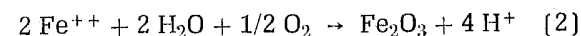


Minerály obsahující stříbro, zpracovávají se způsobem podle vynálezu, lze třídit podle toho, zda nevyžadují oxidaci, zda vyžadují mírné okysličovaadlo, nebo zda vyžadují silné okysličovaadlo. Vzhledem k tomu, že v minerálu obsahujícím stříbro může být přítomen další oxidovatelný podíl, doporučuje se používat co nejlevnějšího okysličovaadla. Pokud je přítomno zlato, vyžaduje postup normálně použití silného okysličovaadla, jako např. iontů chloru nebo chloranových iontů, a pH vyššího než 4. Stříbro a zlato se pak získávají z roztoku například cementací na kovu, který v elektrochemické řadě stojí výše než stříbro a zlato. Podle jiného provedení lze stříbro převést do roztoku jako první (např. při pH nižším než 4, s výhodou 2,5) a po odstranění stříbra z roztoku před zvýšením pH pak lze po zvýšení pH převést zlato do roztoku, čímž se umožní oddělené získávání stříbra a zlata.

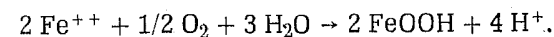
Způsob získávání stříbra a zlata se provádí s výhodou na částicích železa nebo oceli. V průběhu srážení se železo uvolňuje do roztoku podle rovnice



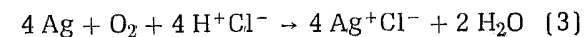
Převádění do roztoku se provádí zpravidla při pH vyšším než 2, s výhodou vyšším než 3, a použije-li se elektrolyt po zpracování minerálu opět v loužicím postupu, sráží se železo jako hydratovaný kysličník železitý, případně ve formě jiného kysličníku. Použije-li se jako okysličovaadlo vzduchu, může se železo srážet podle rovnice



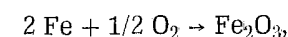
nebo



Jestliže se stříbro převádí do roztoku podle rovnice



dochází k spotřebě vodíkových iontů a nenastává jejich obnova v elektrolytu, což zvyšuje provozní náklady, neboť to vyžaduje pravidelnou náhradu nebo alespoň úpravu elektrolytu. Vcelku probíhá reakce jako souhrn rovnic (1), (2) a (3), které po vyvážení dávají výslednou rovnici



což znamená, že stříbro je vylouhováno a vysráženo (podobně jako železo) a elektrolyt se nepřetržitě doplňuje. Pro usnadnění oxidace vzduchem a rozpouštění některých stříbrných rud se ukázalo být výhodným použít katalyzátoru na bázi iontu

mědi. Tento prvek provází často stříbro v minerálech, případně je snadno dostupný.

Na připojeném výkrese je zobrazeno blokové schéma způsobu podle vynálezu.

Koncentrát nebo ruda 1 se mísí protiproudově v nádobě 10 s koncentrovaným roztokem chloridu sodného 2 a provzdušňuje se za přítomnosti iontové mědi jako katalyzátoru nebo bez ní. Tuhý podíl 3 se odděluje od roztoku 4. Tuhý podíl se odstraní pro následné loužení 8, 9 dříve, než se odstraní jako spotřebovaný tuhý podíl 12. Roztok se přivádí do kolony 5 naplněné svislými ocelovými nebo železnými dráty nebo jinou meznázorněnou náplní, což umožňuje snadný průchod stříbrného prášku ke dnu kolony. Roztok 4 sestupuje kolonou 5 a stříbro se sráží na povrchu jednotlivých prvků náplně a padá nakonec ke dnu. Vy-srážené stříbro lze odstranit ze dna 6 kolony 5 filtrováním nebo jinými vhodnými prostředky. Výsledný vysoce jakostní produkt 11 (95 % a více) lze dále zhodnotit jednoduchými způsoby. Použije-li se jako náplně kolony železa nebo oceli, uvolňuje se železo během srážení stříbra. Jakkoli znečištěný roztok 7 se podrobí dalšímu loužení, při němž se železo vysráží a zanechá neznečištěný roztok 2. Při kontinuální protiproudové reakci se doporučuje udržovat v posledním zahušťovači, popřípadě reaktoru, mírný přebytek plynného chloru pro zachování pozitivního jodoškrobového testu, takže jakýkoliv okysličitelný materiál, který odolává oxidaci vzduchem v raných fázích procesu, lze vyluhovat.

Při získávání zlata je nutno zajistit, aby hodnota pH stoupla nad 4 alespoň v některém z celkového počtu reaktorů nebo zahušťovačů.

Níže uváděné příklady popisují rozpouštění některých minerálů obsahujících stříbro v koncentrovaných chloridových roztocích za různých podmínek oxidace.

Příklad 5

V dále uvedené tabulce jsou udány hodnoty rozpouštění zlata v chloridu sodném jako elektrolytu při pH v rozmezí 3 až 8:

zpracovávaný materiál
hustota kaše
okysličovadlo

teplota
doba

pH

obsah zlata ve zbytku (ppm)

Příklad 1

700 ml elektrolytu obsahujícího 200 g .l⁻¹ chloridu sodného se smíchá na kaši se 70 g oxidované stříbrné rudy z barstowské usazeniny obsahující 120 ppm stříbra. Kaše se 2 hodiny provzdušňuje při pH 3,5 až 30 stupňů Celsia. Zbytek obsahuje 8 ppm stříbra, což znamená více než 90% výtěžek.

Příklad 2

Odolnější stříbrná ruda s obsahem 550 ppm stříbra se smíchá na kaši s elektrolytem obsahujícím 250 g .l⁻¹ chloridu sodného. Kaše se provzdušňuje po dobu 2 hodin, při pH 3,5 a teplotě 30 °C. Zbytek obsahuje 250 ppm stříbra, což znamená 55% výtěžek.

Příklad 3

Postup popsaný v příkladu 2 se opakuje s tím rozdílem, že se použije roztoku obsahujícího 200 ppm mědi. Zbytek obsahuje 6 ppm stříbra, což znamená 99% výtěžek.

Příklad 4

Materiál s obsahem 85 ppm stříbra se provzdušňuje 4 hodiny v chloridu sodném (25%) za přítomnosti iontové mědi při pH 3,5 a teplotě 30 °C. Zbytek obsahuje 30 ppm stříbra. Tento materiál se potom vyluhuje 25% roztokem chloridu sodného při pH 3,5 s přídavkem plynného chloru v množství dostatečném k zachování pozitivního jodoškrobového testu. Zbytek obsahuje 2 ppm stříbra, což znamená 97% výtěžek. Provzdušňování se provádí před přidáním chloru, aby se zabránilo jeho ztrátám na snadno oxidovaných minerálech.

7,6 ppm zlata				
30 % (g/100 ml)				
chlor pro zachování pozitivního jodoškrobového testu				
30 °C				
4 hodiny				
3,0	4,0	5,0	6,5	8,0
6,5	6,0	0,5	0,3	0,5

Příklad 6

Dále uváděné výsledky ilustrují srážení stříbra z roztoku chloridu při použití jemně rozptýleného železa:

teplota	normální (18 °C)
hmotnost železa	0,2 g
elektrolyt	700 ml 20% roztoku chloridu sodného ve směsi se 110 ppm stříbra
pH	2,5

Doba (h)	Obsah stříbra (ppm)	Obsah železa (ppm)
0	110	3
0,25	110	19
0,5	80	29
0,75	50	38
1,0	26	44
1,5	5	—
2,0	méně než 1	60

Pro dosažení rychlého vysrážení stříbra z roztoku se vloží do kolony značný přebytek železa ve formě rovnoběžných svislých ocelových drátů průměru 1 mm. Kolonou se nechá pak procházet shora dolů 20%

roztok chloridu sodného obsahující 100 ppm stříbra. Stříbro se sráží ve formě houby na povrchu železa a padá na dno kolony. Rozborem houby se zjistí, že poměr stříbra k železu činí 75 : 1.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob získávání stříbra a/nebo zlata z rud nebo koncentrátů, vyznačující se tím, že se připraví směs rudy nebo koncentráту a koncentrovaného elektrolytu obsahujícího chloridové ionty, která se udržuje při teplotě 0 °C až teplotě varu elektrolytu, přičemž se udržováním pH směsi nad hodnotou 2 převede stříbro a/nebo zlato do roztoku, načež se stříbro a/nebo zlato vysráží z tohoto roztoku uvedením roztoku do styku s kovem majícím vyšší potenciál v elektrochemické řadě než stříbro a/nebo zlato.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se do směsi uvádí plyn obsahující kyslík.

3. Způsob podle bodů 1 nebo 2, vyznačující se tím, že se používá směsi obsahující ionty mědi.

4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že se ke směsi přidávají chloridové ionty nebo chlornanové ionty.

5. Způsob podle bodů 1 až 4, vyznačující se tím, že se směs udržuje na hodnotě pH vyšší než 4, pokud je v ní přítomno zlato.

6. Způsob podle bodů 1 až 5, vyznačující se tím, že se jako kov s vyšším potenciálem používá železo nebo ocel.

7. Způsob podle bodů 1 až 6, vyznačující se tím, že se srážení provádí v koloně obsahující množství podélných železných nebo ocelových prvků.

8. Způsob podle bodu 7, vyznačující se

tím, že prvky jsou uspořádány navzájem rovnoběžně.

9. Způsob podle bodů 7 nebo 8, vyznačující se tím, že prvky jsou svisle orientovány.

10. Způsob podle bodu 8, vyznačující se tím, že prvky tvoří náplň z odpadu pro obrábění železa nebo oceli, přičemž velikost jednotlivých částic včetně dutin je větší než 5 mm.

11. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se rozpouštění stříbra a/nebo zlata provádí v kontaktním reaktoru, s výhodou protiproudovým, a alespoň část výsledného stříbra a/nebo zlata obsaženého v roztoku se sráží v oddělené nádobě.

12. Způsob podle bodu 11, vyznačující se tím, že roztok zbavený stříbra a/nebo zlata zbylý po srážení se recykluje do protiproudového kontaktního reaktoru.

13. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se připraví směs rudy nebo koncentráту a koncentrovaného elektrolytu obsahujícího chloridové ionty, která se udržuje při teplotě 0 °C až teplotě varu elektrolytu a na hodnotě pH dostatečné k selektivnímu přechodu stříbra do roztoku, načež se stříbro vysráží z tohoto roztoku stykem s kovem majícím vyšší potenciál v elektrochemické řadě než stříbro, načež se pH roztoku upraví na hodnotu, při níž zlato přechází do roztoku, a zlato se vysráží z tohoto roztoku stykem s kovem, který má v elektrochemické řadě vyšší potenciál než zlato.

