



(11) **RO 129874 B1**

(51) **Int.Cl.**
C22B 3/12 (2006.01),
C22B 3/46 (2006.01),
C01G 7/00 (2006.01),
B01F 1/00 (2006.01)

(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2014 00335**

(22) Data de depozit: **30/04/2014**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/05/2018** BOPI nr. **5/2018**

(41) Data publicării cererii:
28/11/2014 BOPI nr. **11/2014**

(73) Titular:
• **FLOREAN VICTOR**,
STR.COLONIA TOPITORILOR.NR.80,
BAIA MARE, MM, RO

(72) Inventatori:
• **GOLDSTEIN JACK**,
STR.ANDREI MUREȘANU NR.2, AP.2,
BAIA MARE, MM, RO;

• **OȘANU LIANA ROZICA, BD. TRAIAN**
NR. 34, AP. 41, BAIA MARE, MM, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 126480 B1; RO 125168 A0;
WO 2007098603

(54) **PROCEDEU DE EXTRAGERE A AURULUI ȘI ARGINTULUI
DIN MINEREURI ȘI SUBPRODUSE MINIERE CU CONȚINUT
SCĂZUT DE AUR**



Invenția se referă la un procedeu de obținere a aurului și argintului din minereuri, concentrate piritoase, sterile de flotație și zguri metalurgice, pe cale chimică, utilizând ca reactiv o soluție de tiosulfat de amoniu în mediu alcalin și drept catalizator o amină de cupru; urmată de separarea rezidului prin filtrare și a metalelor nobile din soluția de tiosulfat prin depunere electrochimică, respectiv recircularea reactivilor în procesul de solvire.

Sunt cunoscute procedee de obținere a aurului și argintului prin solubilizarea minereurilor și a concentratelor piritoase într-o soluție de tiosulfat, oxidate în prealabil în autoclave sub presiune de oxigen, în mediu alcalin sau acid; prin reacții de oxidare cu clor sau clorați, prin dizolvarea directă în soluții de tiosulfați în prezența cuprului sau a nichelului. Extragerea aurului și argintului solubilizati în soluții de tiosulfați se realizează prin absorbție pe schimbători de ioni sau adsorbție pe cărbuni activi, prin procedee electrochimice, prin cementare pe cupru, zinc sau aluminiu, prin precipitare cu sulfură de sodiu.

De exemplu, în brevetul **CA 2209559/1997**, minereul cu un conținut de 6 ppm Au se oxidează în mediu alcalin sub o presiune de oxigen la 210...220°C. Suspensia obținută se alcalinizează, cu amoniac, la pH 9, iar aurul și argintul se solubilizează cu o soluție ce conține 14,7 g/l tiosulfat de amoniu și 1 g/l cupru cu un randament de 80%. Separarea finală a metalelor nobile din soluție se obține prin cementare pe cupru, zinc sau aluminiu.

În brevetul **US 2003/0051581**, solubilizarea aurului din minereuri se realizează cu o soluție de 0,1 m tiosulfat de amoniu și 0,5 g/l Cu^{2+} . Extracția metalelor aur, argint și cupru din soluție se realizează prin absorbție pe rășini schimbătoare de ioni (IRA 93; IRA 400). Concentrația aurului în rășină poate atinge 9 kg/t rășină.

În publicația cererii de brevet de invenție **WO 2007/098603**, solubilizarea unui minereu cu 17 ppm Au se realizează cu o soluție de 0,2 m tiosulfat de amoniu ce conține și 0,3 g/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, alcalinizată cu NH_4OH 0,9 M. Durata procesului de solvire este de 24 h și are un randament de 90,7%. Aurul solvit este reținut pe rășină schimbătoare de ioni tip dowex 21K. Procedeul are un consum ridicat, 17,8 kg, de tiosulfat de amoniu pe tona de minereu.

În brevetul **RO 126480B1/2012**, solubilizarea aurului și argintului dintr-un minereu cu un conținut de 1,7 ppm Au se realizează cu o soluție ce conține 50...60 g/l $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 3...4 g/l Cu, 5...7 g/l $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ și 3 g/l NH_3 la un raport solid:lichid de 1:1...1:1,5, la o temperatură de 15...25°C, timp de 2...4 h. Suspensia se filtrează. Soluția este recirculată în procesul de solvire până la atingerea unei concentrații de minimum 10 ppm Au, după care este supusă unei electrolize cu electrozi insolubili. Cementul de cupru, aur și argint, separat la catod, este filtrat și supus unei solviri în acid sulfuric. Soluția cu 50...60 g/l $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ este corectată la 3...4 g/l Cu și recirculată în procesul de solvire a minereului. Cementul de aur și argint este topit alcalino-reducător la 1200°C, cu obținerea aliajului Au - Ag. Randamentul procesului este de 78...82% pentru aur și de 76...81% pentru argint, în funcție de conținutul metalelor nobile în minereu.

Aceste procedee prezintă următoarele dezavantaje:

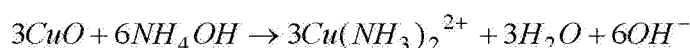
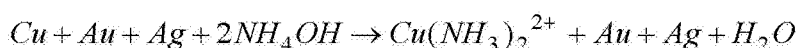
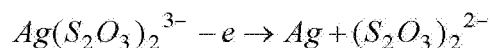
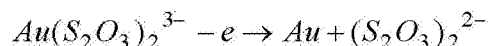
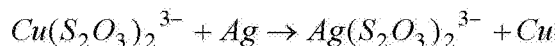
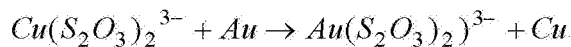
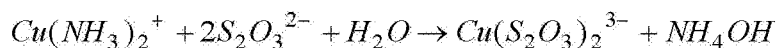
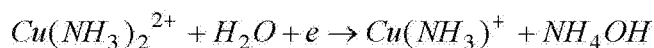
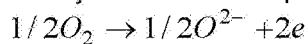
- nu permit extragerea aurului din minereuri, subproduse și rezidii cu conținuturi mai mici de 1 ppm;
- supun materia primă, în prima fază, unei oxidări în autoclave, la temperaturi și presiuni ridicate;
- au un consum ridicat de reactivi;
- sunt energofage.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în recuperarea aurului și argintului din minereuri, subproduse și reziduuri miniere cu conținuturi mici de metale nobile (minimum 0,5 ppm Au), utilizarea unor reactivi netoxici și în concentrație mică, respectiv recircularea în totalitate a reactivilor.

RO 129874 B1

Procedeul conform invenției permite obținerea aurului și argintului din minereuri și reziduuri miniere cu conținuturi de minimum 0,5 ppm Au și prezintă următoarele faze tehnologice:	1
- solubilizarea materiei prime într-o soluție de tiosulfat de amoniu, care se recirculă în proces, cu un conținut de 10...25 g/l $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$; 0,1...1,0 g/l Cu; 0,3...0,4 g/l NH_4OH ; 5...15 ppm Au și 1...100 ppm Ag la un raport solid:lichid de 1:1...1:1,5, la o temperatură de 15...25°C, sub agitare și barbotare de aer, timp de 2...4 h;	3
- filtrarea suspensiei și spălarea reziduului cu obținerea unui steril sau a unui concentrat metalic cu maximum 10% H_2O ;	5
- separarea aurului, argintului și a cuprului din filtrat într-un electrolizor cu anodul și catodul din oțel înalt, aliat la o densitate de curent de 200...250 A/m ² , o temperatură de 15...25°C, având conținutul electrolitului la intrare de 10...25 g/l $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$; 6...20 ppm Au; 2...150 ppm Ag; 0,12...1,2 g/l Cu; 0,3...0,4 g/l NH_4OH (pH 10...11) și la ieșire de 10...25 g/l $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$; 5...15 ppm Au; 1...100 ppm Ag; 0,10...1,00 g/l Cu;	7
- recircularea soluției de tiosulfat după operația de electroliză la solvirea materiei prime cu corectarea în prealabil a conținutului de reactivi;	9
- dizolvarea cuprului și a compușilor de cupru din cementul de Cu-Au-Ag separat în procesul electrolitic în apă amoniacală (20% NH_3), la un raport solid:lichid de 1:5...1:10, cu recircularea aminei cuprice formată în procesul de solvire a materiei prime cu conținut de aur și argint, respectiv topirea alcalino-reducătoare a reziduului rezultat la solvirea amoniacală cu obținerea unui aliaj de aur și argint;	11
- rafinarea electrolitică a aliajului de aur și argint printr-o metodă clasică cu obținerea aurului și argintului cu o puritate de 99,9%.	13
Procedeul constă în tratarea materiei prime cu minimum 0,5 ppm Au, sub agitare, cu soluția rezultată la operația de separare electrolitică a aurului, argintului și a cuprului, ce conține 10...25 g/l $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0,1...1,0 g/l Cu, 0,3...0,4 g/l NH_4OH , 5...15 ppm Au și 1...100 ppm Ag, la un raport solid:lichid de 1:1...1:1,5 sub agitare și barbotare cu aer timp de 2...4 h, la o temperatură de 15...25°C. Suspensia ce rezultă se filtrează. Reziduul se spală cu apă și devine materie primă atunci când conține metale comune, sau un material de umplutură în construcții, atunci când componentul de bază este un silicat. Soluția filtrată împreună cu apa de spălare este supusă unei extracții electrochimice cu anodi insolubili la o densitate de curent de 200...250 A/m ² , când se formează un cement de cupru ce conține 1...5% Au și 1...20% Ag.	15
Viteza de circulație a electrolitului este astfel stabilită, ca la ieșire de celulă de electroliză să conțină: 10...25 g/l $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$; 5...15 ppm Au; 1...100 ppm Ag și 0,1...1,0 g/l Cu. Această soluție după corectarea conținutului de cupru la 0,12...1,2 g/l este recirculată la solvirea materiei prime. Cementul de cupru cu conținuturi de aur și argint, este solubilizat cu apă amoniacală (20% NH_3) la un raport solid:lichid de 1:5...1:10 sub agitare, la o temperatură de 15...25°C, timp de 3...5 h. Suspensia se filtrează. Filtratul de tetraamină cuprică este recirculat la operația de solvire a materiei prime pentru corectarea conținutului de cupru și a pH-ului, iar reziduul după spălare cu apă și uscare la 105°C este topit alcalino-reducător cu obținerea aliajului Au-Ag (aliaj dore). Separarea aurului și argintului din aliajul dore se realizează prin rafinare electrochimică, obținându-se aur și argint cu o puritate de 99,9%.	17
	19
	21
	23
	25
	27
	29
	31
	33
	35
	37
	39
	41
	43

Reacțiile ce au loc în proces sunt următoarele:



Se dau, în continuare, două exemple de realizare a invenției:

Exemplul 1

Într-un reactor confecționat din oțel aliat sau fontă emailată cu o capacitate de 2 m³, prevăzut cu un sistem de agitare, se introduc 1,5 m³ soluție provenită de la operația de electroliză alcalină ce conține: 10...25 g/l (NH₄)₂S₂O₃; 13...15 ppm Au; 50...60 ppm Ag; 0,1...0,12 g/l Cu, corectată la 0,12...0,15 g/l Cu prin adaos de amină cuprică provenită de la dizolvarea cementului de Cu-Au-Ag în apă amoniacală (pH 10...11) și 1500 kg de reziduu silicios rezultat la flotarea minereurilor complexe cu un conținut de 0,7 ppm Au și 10,5 ppm Ag. Suspensia se agită 4 h cu o barbotare de aer de 30 m³/h și se filtrează pe un filtru rotativ sub vid cu o suprafață filtrantă de 1 m². Nămolul rezultat după filtrare - un reziduu cuarțos, este spălat cu 100...150 l apă, este lipsit de impurități, are o umiditate de 8...10% și poate fi folosit ca material de umplură în construcții. Soluția filtrată (1,5...1,6 m³) ce conține 10...25 g/l (NH₄)₂S₂O₃, 13,2...15,5 ppm Au, 51...65 ppm Ag și 0,12...0,15 g/l Cu (pH 10...11) este supusă unei electrolize cu anodi din oțel înalt aliat la o densitate de curent de 200...250 A/m². Celula de electroliză cu o capacitate de 2 m³ este echipată cu doi electrozi cu suprafețe egale de 1 m². Electrolitul este recirculat intern cu un debit de 2 m³/h. Operația durează circa 2 h și se consideră terminată când electrolitul care părăsește celula conține 13,0...15,0 ppm Au, 50...60 ppm Ag și 0,10...0,12 g/l Cu. După un număr de circa 20 cicluri de electroliză, cementul separat în partea conică a celulei în cantitate de 1,0...1,5 kg, cu un conținut de 0,9...1,0% Au, 17...19% Ag și 35...45% Cu este filtrat și spălat cu apă. Solvarea cuprului din cementul filtrat se realizează într-un reactor din fontă emailată de 100 l cu apă amoniacală (20% NH₃) la un raport solid:lichid de 1:3...1:5, sub agitare, cu absorbția amoniacului eliminat din reactor într-un turn cu umplură stropit cu apă. Operația durează 3...5 h. Suspensia se filtrează pe un filtru nuce sub vid. Cementul decuprat după spălare cu apă, cu un conținut de maximum 5% Cu, 3...3,5% Au și 50...60% Ag este uscat, amestecat cu carbonat de sodiu și cărbune la un raport de 1:3:0,5 este topit într-un creuzet de grafit la o temperatură de 1200°C. Aliajul Au-Ag (aliaj dore) este turnat sub formă de anodi și supus

RO 129874 B1

unor operații clasice de rafinare electrochimică și termică pentru obținerea aurului și argintului în stare pură. Zgura obținută la topirea cementului este măcinată și recirculată la operația de solubilizare a materiei prime. Randamentul global al operației minereu - metal este de 70% pentru Au și 86% pentru Ag.

Exemplul 2

Operațiile decurg similar ca în cazul exemplului 1, cu diferența că materia primă este un concentrat piritos refractar la dizolvarea în soluții de cianură alcalină, cu un conținut de 12 ppm Au, 50 ppm Ag, și că după dizolvare rezultă o pirită cu 0,95 ppm Au și 2,5 ppm Ag. Randamentul global al operației concentrat piritos - metal este de 86,2% pentru Au și 89,7% pentru Ag.

Procedeul de extracție al aurului și argintului prin solvirea materiilor prime în soluție de tiosulfat de amoniu, nu este toxic, nu generează ape reziduale sau emanații de gaze toxice.

Procedeul are aplicabilitate la obținerea aurului și argintului din minereuri sărace, concentrate piritose refractare, rezidii miniere și metalurgice cu conținuturi de până la 0,5 ppm Au, asigurând recircularea tuturor reactivilor în procesul solvirii materiilor prime.

Procedeu de extragere a aurului și argintului din minereuri și subproduse miniere cu un conținut scăzut de aur, prin solubilizarea materiei prime cu tiosulfat, în prezența unui catalizator pe bază de compuși de cupru, sub barbotare cu aer, separarea aurului și argintului din soluție prin electroliză sub forma unui cement Cu-Au-Ag, separarea cuprului din cement prin solvire, urmată de topirea alcalino-reducătoare, la 1200°C, a cementului de Au-Ag, în amestec cu carbonat de sodiu și cărbune și, în final, prelucrarea aliajului rezultat prin metode cunoscute pentru obținerea aurului și argintului pur, **caracterizat prin aceea că:**

- se realizează solubilizarea materiei prime cu un conținut de minim 0,5 ppm cu o soluție de tiosulfat de amoniu, recirculată din etapa de electroliză, care conține 10...25 g/l tiosulfat de amoniu și 0,3...0,4 hidroxid de amoniu, în prezența catalizatorului de amină cuprică cu un conținut de 0,1...1,0 g/l Cu, la un raport solid:lichid de 1:1...1:1,5, sub agitare și barbotare cu aer, la o temperatură de 15...25°C, timp de 2...4 h;

- se separă, prin electroliză, aurul, argintul și cuprul din soluția de tiosulfat de amoniu, rezultată de la etapa de solubilizare cu un conținut de 10...25 g/l tiosulfat de amoniu, 6...20 ppm Au, 2...150 ppm Ag, 0,10...1,0 g/l Cu, 0,3...0,4 g/l hidroxid de amoniu sub forma unui cement Cu-Au-Ag, la o densitate de curent de 200...250 A/m² și o temperatură de 5...40°C, timp de 2 h;

- se dizolvă cuprul din cementul Cu-Au-Ag rezultat după 20 de cicluri de electroliză, sub formă de amină cuprică, prin solvirea acestuia cu apă amoniacală de concentrație 20% amoniac, la un raport solid:lichid de 1:5...1:10, timp de 3...5 h, amina cuprică astfel obținută fiind recirculată în etapa de solubilizare a materiei prime după o filtrare prealabilă;

- se obține aurul și argintul pur cu un randament global minereu - metal de 88...93% pentru Au și 86% pentru Ag, după prelucrarea cementului de Au-Ag rezultat din etapa anterioară, prin topire alcalino-reducătoare, și prelucrarea aliajului rezultat.

