



РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

(19) KZ (13) B (11) 35896

(51) C25C 7/04 (2006.01)

C25C 1/20 (2006.01)

C22B 11/00 (2006.01)

МИНИСТЕРСТВО ЮСТИЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21) 2020/0830.1

(22) 02.12.2020

(45) 14.10.2022, бюл. №41

(72) Бегалинов Абдрахман; Шаутенов Мэлс Рахимович; Алменов Талгат Макулбекович; Юлусов Султан Балтабаевич

(73) Некоммерческое акционерное общество «Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева»

(56) WO 2015/171010 A1, 12.11.2015

Современные проблемы металлургии и материаловедения благородных металлов. Тиосульфатное растворение золота.2012
URL:https://ozlib.com/802123/tehnika/tiosulfatnoe_rastvorenije_zolota

KZ 20127 B, 15.11.2010

WO 2012/081952, 21.06.2012

(54) СПОСОБ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА ИЗ ТИОСУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИПОЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА

(57) Изобретение относится к области металлургии в частности для извлечения благородных металлов из тиосульфидных растворов путем электроосаждения в условиях биполярного электролиза.

Глубокое количественное осаждение золота и серебра из тиосульфатных растворов без соосаждения с ними присутствующей в электролите меди осуществляется за счет использования более низких напряжений в электрохимических ячейках (2 - 3в), и более высоких плотностей постоянного тока

на электродах (выше 250 А/м²), путем осаждения металлов на катоде в виде сульфидных соединений обеспечивая сохранение на требуемом уровне содержание меди и тиосульфат-ионов в оборотных растворах.

Предлагаемый способ исключает операцию очистки осадка от меди, обеспечивает более интенсивное ведение электрохимического процесса и позволяет включать в схему переработки бедных по металлам растворов без предварительного их концентрирования, сводя к минимуму их добавление извне при поступлении оборотного электролита на выщелачивание.

Снижение прохождения вторичных реакций в межэлектродных пространствах и повышения за счет этого показателей процесса электролиза при минимизации времени пребывания и контактов продуктов электрохимического процесса в межэлектродном пространстве осуществляется за счет того, что устанавливаются биполярные электроды в электролит также параллельно, но с наклоном к горизонтальной поверхности. При этом линия нижнего среза каждого предыдущего электрода не должна заходить за проекцию точек линий верхнего среза последующего электрода.

Данная конструкция электродов обеспечивает ускоренную эвакуацию продуктов процесса из межэлектродного пространства: твердых за счет сил гравитации вниз, а газообразных также за счет естественных причин строго вверх, предотвращая их взаимный контакт, что ведет к повышению показателей процесса электролиза.

(19) KZ (13) B (11) 35896

Изобретение относится к области металлургии в частности для извлечения благородных металлов из тиосульфидных растворов путем электроосаждения в условиях биполярного электролиза.

При выщелачивании золота из природного или техногенного сырья используют тиосульфатный реагент, в состав которого кроме собственно тиосульфат-ионов (10-100 г/л) вводят сульфит-ионы (5-50 г/л), двухвалентную медь (0,1-0,2 г/л) и избыточную щелочь, обеспечивающую проведение операции при pH=9-10.

Продуктами выщелачивания рядового сырья с содержанием 1-5 г/т золота являются растворы, содержащие 0,1 - 1,0 мг/л золота.

На одном из предприятий Юга Казахстана проверен способ [Бегалинов А.Б., Медеуов Ч.К., Абдуллаев О.Т. «Тиосульфатное выщелачивание золота. Производственный опыт». Горный журнал РФ. -2008. №3. - С.50-52] извлечения золота из подобных растворов, включающий переделы сорбции золота высокоосновными смолами фирмы «Пьюролайт», десорбции золота из смолы тиоцианатными растворами и электролитическим способом извлечения золота из элюата.

Однако, способ не удалось довести до промышленного освоения из-за накопления в продуктивных растворах полиитонатов, которые привели к резкому снижению активности смол к золоту.

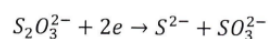
В связи с этим технологию осаждения золота из растворов перевели на химическое осаждение с помощью сульфида (гидросульфида) натрия.

Близок к рассматриваемой теме способ осаждения серебра из фиксажных (тиосульфатных) растворов электрохимическим способом [И. Ф. Худяков и др. «Металлургия вторичных тяжелых цветных металлов» М. «Металлургия», 1987.]. Осаждение ведут из растворов, содержащих 1500 - 2000 мг/л серебра при напряжении в ячейке 5,5-6 В и плотности тока на катоде не выше 140 А/м².

Выход за пределы этих параметров в работе не рекомендуют из-за снижения извлечения серебра в осадок и уменьшения его содержания в осадке за счет образования на катоде шламистых соединений, содержащих кроме металла его сульфида и элементарную серу.

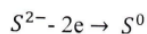
К рассматриваемой теме можно также отнести метод количественного осаждения мышьяка из растворов электрохимическим способом с добавлением в очищаемые растворы тиосульфатных соединений в виде отработанных фиксажных растворов [Е.В. Уткин «Обезвреживание и очистка от мышьяка растворов после бактериального выщелачивания упорных золото - мышьяковых концентратов». Автореферат диссертации на соискание ученой степени канд. техн. наук. М., 1996.]. Таким способом удается провести глубокую очистку растворов от мышьяка с доведением их до санитарных норм по этому элементу (0,1 мг/л).

Выполненные авторами этой работы потенциометрические исследования показали, что при величине потенциала на катоде от - 0,7 до 1,0 в. На катоде происходит восстановление ионов $S_2O_3^{2-}$:



Генерируемые таким образом ионы S^{2-} достаточны для эффективного осаждения мышьяка.

При этом за счет частичного окисления сульфид-иона на аноде образуется попутно элементарная сера:



Вероятность подобного рода реакции, как и в первом примере осаждения серебра из фиксажных растворов, подтверждается стандартными потенциалами восстановления сернистых соединений:



Приведенные примеры показывают применимость подобных методов и к электроосаждению золота из тиосульфатных растворов.

В ряду стандартных потенциалов серебра, мышьяка, золота (+0,300; +0,768; +1,360), последний имеет значительно более высокий положительный потенциал в сравнении с другими металлами.

С учетом этого факта и на фоне приведенных выше примеров можно ожидать, что золота из относительно бедных тиосульфатных растворов можно глубоко осаждать в виде сульфидного соединения электрохимическим методом минуя переделы сорбции - десорбции золота из растворов.

Патентные исследования по технологии тиосульфатного извлечения золота выполнены по 128 источникам, более чем из 14 стран мира с глубиной 10 лет.

В перечне источников обнаружено относительно небольшое количество патентов, относящихся к использованию в тиосульфатной технологии электрохимических методов.

В патенте [Инновационный патент KZ №27334, бюллетень №9 от 16.09.2013, МПК C22B 11//00] для извлечения благородных металлов из упорных сульфидных минералов используют наложение постоянного электрического тока в щелочную реакционную среду, где в качестве анода используют сера-графитовый электрод. Анодное окисление серы в растворе натриевой щелочи ведет к образованию в электролите тиосульфатных анионов и на их основе растворимых комплексных соединений благородных металлов. Идея интересна с точки зрения поддержания баланса тиосульфатного реагента в обратном электролите, поступающего на выщелачивание благородных металлов. Однако для реализации процесса требуется введение в технологическую схему пока малоизученного передела по изготовлению расходных сера-графитовых электродов.

В международном патенте [WO, международная заявка №201 207 8019 МПК C25C 1/20 «Способ электролитического извлечения золота и серебра из тиосульфатных растворов».] в электролизере вместо

сера-графитовых электродов используют медные аноды, что позволяет за счет анодного растворения меди поддерживать в обратном электролите требуемое по условиям тиосульфатной технологии содержание меди в выщелачивающем растворе.

Использование металлической меди в виде расходного электрода значительно удорожает предложенную технологию.

Наиболее близким прототипом предлагаемого нами способа является процесс электроэкстракции золота и серебра, изложенный в международном патенте [WO, международная заявка №201 517 1010 МПК C22B 3/14 «Процесс извлечения золота и серебра из руд и побочных продуктов горной промышленности»]. Процесс ведут при плотности тока 200-250 А/м² пока концентрация золота в электролите снижается до 5 - 15 ppm, серебра 1-100 ppm и меди до 0,1 - 10 г/л. После этого отфильтрованный осадок растворяют в водном аммиаке (вероятно для удаления меди), сушат при 105°C и плавят при 1200°C с получением золото-серебряного сплава.

К недостаткам способа следует отнести низкий диапазон применяемых плотностей тока, снижающих производительность электролизеров, а также высокую концентрацию золота и серебра в сбросном отработанном электролите, что предполагает значительное снижение извлечения металлов на этом переделе. Кроме этого, соосаждение в золотосеребряный осадок меди удорожает процесс очистки осадка от меди перед плавкой его на товарный слиток.

Согласно другому патенту [US, патент №9175411, дата публикации 26.12.2013, МПК C25C 1/20] тиосульфатный раствор, содержащий минимум 5 мг/л золота, подвергают процессу электролиза с нерастворимыми анодами. Медь, золото и серебро откладываются в ячейке в виде шлама, а электролит с максимальным содержанием золота 1 мг/л повторно используют в операции выщелачивания сырья после приведения содержания меди и щелочности к исходным значениям. Осадок электроэкстракции очищают от меди. В отличие от предыдущего патента, очистку от меди осуществляют растворением в 30-40% растворе серной кислоты. При соотношении Т:Ж=1:5-И:10, температуре 85-90°C и времени 2-4 часа с непрерывным барботажем с воздухом. Суспензию фильтруют. Медь в виде CuSO₄·5H₂O возвращают на выщелачивание исходного сырья.

К недостаткам способа следует отнести ограничение по минимуму (5 мг/л) содержания золота в исходном продуктивном растворе, что предполагает при переработке более бедных растворов включение в схему дополнительно переделов по их предварительному концентрированию (сорбция-десорбция и пр.). Кроме этого, как и в предыдущем патенте [6], присутствие меди в осадке предполагает дополнительные затраты на очистку осадка от меди перед плавкой на золотосеребряный слиток.

Существует биполярный электролизер [Авторское свидетельство СССР №1143122, Опубликовано:

27.02.1995, МПК C25C 7/04] для получения металлов из расплавов солей, содержащем корпус с указателями уровней электролита и биполярного электрода и перегородкой, образующей две сообщенные между собой камеры, перегородка выполнена из двух частей, одна из которых выполнена с желобом, в котором с зазором установлена другая часть перегородки, а края желоба расположены между указателями уровней электролита и биполярного электрода, причем одна из частей перегородки снабжена устройством для охлаждения.

Недостатками конструкции является вероятность вступления в межэлектродном пространстве первичных продуктов электролиза во вторичные реакции и, тем самым, снижение основного показателя процесса - выхода продуктов по току.

Технической задачей предлагаемого нами способа является более глубокое количественное осаждение золота и серебра из тиосульфатных растворов без соосаждения с ними присутствующей в электролите меди.

Известно, что минеральным сырьем для получения благородных металлов (золото, серебро) являются золотосодержащие руды, в частности сульфидные полиметаллические руды. В данном минеральном сырье наряду с золотом присутствует также серебро [Золотая минерализация Казахстана. Изд-во КазНТУ им.К.И.Сатпаева. I - Том. Алматы, 2017. - С. 527. Авторы Перегудов В.В., Шаутенов М.Р.].

При реализации тиосульфатного механизма растворения золота, присутствие в растворе ионов меди повышает показатели процесса извлечения золота.

По нашим исследованиям оптимальное соотношение тиосульфата натрия и медного купороса (CuSO₄ · 5H₂O) определено, как 10:1.

В предлагаемой заявке процесс извлечения благородных металлов при указанных параметрах обработки золотосодержащих тиосульфатных растворов за счет использования медного купороса в качестве катализатора электрохимических реакций в электрохимической ячейке биполярного электролизера, исключает процесс соосаждения меди на катоде, при этом медь остается в электролите.

Оптимальное соотношение тиосульфата натрия и медного купороса в соотношении между собой составляет 10:1.

Поставленная техническая задача решается за счет использования более низких напряжений в электрохимических ячейках (2-3 в), и более высоких плотностей постоянного тока на электродах (выше 250 А/м²), путем осаждения металлов на катоде в виде сульфидных соединений обеспечивая сохранение на требуемом уровне содержание меди и тиосульфат-ионов в оборотных растворах.

Предлагаемый способ исключает операцию очистки осадка от меди, обеспечивает более интенсивное ведение электрохимического процесса и позволяет включать в схему переработки бедных по металлам растворов без предварительного их концентрирования, сводя к минимуму их

добавление извне при поступлении оборотного электролита на выщелачивание.

Способ осуществляется следующим образом. Проводится прямое осаждение золота и серебра из бедных тиосульфатных растворов в виде сульфидного соединения золота на катоде биполярного электролизера с наклонно-параллельными электродами при низком напряжении и высоких плотностях тока. Способ осаждения благородных металлов исключает переделы сорбции и десорбции золота из растворов.

Предлагаемый способ проверен на лабораторном электролизере емкостью 11 л., в котором погруженная в электролит часть анодов и катодов составляла при ширине 20 см высоту 14 см. Катод выполнен из двоянной стальной сетки с ячейкой 4 мм, анод из нержавеющей стальной пластины.

В таблице - 1 приведены условия проведения опыта при напряжении постоянного тока в ячейке 2,5в и результаты электрохимического осаждения золота, серебра и меди из растворов, получаемых в реальных производственных условиях. На фигуре - 1 изображена графическая характеристика скорости и глубины осаждения металлов.

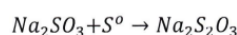
Как следует из представленных данных, интенсивное осаждение золота и серебра из растворов идет в первые 10-20 минут и достигает за это время по концентрации золота сбросных значений (0,1-0,2 мг/л). В то же время можно отметить еще один положительный факт, что осаждения меди при данном напряжении в электрохимической ячейке (2,5в) не происходит. Таким образом, медь не загрязняет своим присутствием осаждаемые благородные металлы и, оставаясь в оборотном растворе, избавляет от необходимости добавления свежей меди со стороны в процессе выщелачивания золота из исходного сырья.

Картина практически не меняется и при осуществлении процесса электролиза при повышении напряжении в ячейке до 3,0 в (таблица 2), но при напряжении 4 в и выше (таблица 3) наблюдается соосаждение на катоде меди, поэтому

оптимальные значения этого параметра находятся в пределах от 2^x до 3^x в.

В целом надо отметить что бурное осаждение металлов в виде черного осадка сульфидов визуально наблюдается с первых минут подачи электрического тока в электролизер, что свидетельствует о высокой скорости процесса электролиза. В приведенных экспериментальных данных следует обратить внимание еще на один факт. Содержание тиосульфат - ионов в растворах после электрохимической обработки остается практически на одном уровне несмотря на частичное, как указано выше, его разложение на катоде с образованием сульфит-иона, расходуемого на осаждение металлов.

Это объясняется тем обстоятельством, что количество серы, расходуемое на образование сульфидов, составляет тысячную долю от серы, связанной в тиосульфат-ион и поэтому не может оказать заметного влияния на общее содержание серы в этом реагенте. Во-вторых, в продуктивных растворах изначально присутствуют сульфит-ионы, которые могут восстанавливать тиосульфат-ионы по реакции



Эксперименты успешно выполнены в широком диапазоне плотностей тока на электродах:

$$\text{от } \frac{10A}{0,02 \times 0,014m^2} = 357 A/m^2 \text{ (таблица 1)}$$

$$\text{до } \frac{30A}{0,02 \times 0,014m^2} = 1071 A/m^2 \text{ (таблица 3)}$$

Исследованный диапазон плотностей тока значительно превышает значение этого параметра, ограничиваемое в прототипах.

Это свидетельствует о больших перспективах интенсификации процесса электролиза по предлагаемому способу.

Таблица 1

Электрохимическое осаждение золота, серебра и меди из тиосульфатных растворов

Время	U, В	I, А	t, °С	Au, мг/л	Ag, мг/л	Cu, мг/л	TCA, г/л
Исх			13	0,44	14,9	278	
10 мин	2,5	10	13	0,23	10,2	267	
20 мин	2,5	15	13,5	0,16	5,8	272	
30 мин	2,5	10	13,5	0,16	4,9	276	
40 мин	2,5	10	13,5	0,15	4,1	275	
50 мин	2,5	10	14	0,12	3,7	270	
1 (час)	2,5	12,5	14	0,12	3,5	264	
1 (час) 10 мин	2,5	12,5	14	0,14	3,9	264	
1 (час) 20 мин	2,5	10	14	0,14	3,7	260	
1 (час) 30 мин	2,5	10	14,5	0,15	3,5	259	
2 часа				0,13	2,9	252	

Электрохимическое осаждение золота, серебра и меди из тиосульфатных растворов

Время	U, В	I, А	t, °С	Au, мг/л	Ag, мг/л	Cu, мг/л	ТСА, г/л
Исх			14	0,47	15,7	277	41,81
10 мин	3,0	75	14	0,16	8,1	276	
20 мин	3,0	40	14,5	0,2	5,0	276	
30 мин	3,0	60	15,5	0,21	3,7	273	
40 мин	3,0	65	17,5	0,19	3,3	267	40,3
50 мин	3,0	67	16,5	0,21	3,0	258	
1 (час)	3,0	67	17	0,21	3,2	247	
1 (час) 10 мин	3,0	65	17,5	0,2	2,0	224	
1 (час) 20 мин	3,0	67	18	0,18	1,7	208	
1 (час) 30 мин	3,0	67	18,5	0,16	U	180	40,3

Таблица 3

Электрохимическое осаждение золота, серебра и меди из тиосульфатных растворов

Время	U, В	I, А	t, °С	ТС А, г/л	Au, мг/л	Ag, мг/л	Cu, мг/л	ОВП
Исх			15		0,45	7,5	316	-0,078
10 мин	4,0	90	16		0,26	3,6	242	
20 мин	4,0	140	17,5		0,245	2,8	207	
30 мин	4,0	137,5	19,5	31,82	0,19	1,9	165	
40 мин	4,0	140	21		0,13	0,8	108	
50 мин	4,0	140	23,5		0,12	0,4	68	
1 (час)	4,0	140	25	30,71	0,11	0,3	43	
1 (час) 10 мин	4,0	145	27		0,04	0,2	28	
1 (час) 20 мин	4,0	150	29		0,051	0,1	18	
1 (час) 30 мин	4,0	150	30,5	32,56	0,051	0,1	15	
2 часа	4,0			33,3	0,028	0,1	1	

Технической задачей предлагаемого биполярного электролизера - является снижение прохождения вторичных реакций в межэлектродных пространствах и повышения за счет этого показателей процесса электролиза при минимизации времени пребывания и контактов продуктов электрохимического процесса в межэлектродном пространстве.

Поставленная техническая задача решается за счет того, что устанавливаются биполярные электроды в электролит также параллельно, но с наклоном к горизонтальной поверхности.

При этом линия нижнего среза каждого предыдущего электрода не должна заходить за проекцию точек линий верхнего среза последующего электрода. При таком устройстве биполярного электролизера, как правило при выделении на поверхности одного электрода в результате электрохимического процесса твердого

продукта, на противоположной поверхности наблюдается выделение газообразного продукта.

Данная конструкция электродов обеспечивает ускоренную эвакуацию продуктов процесса из межэлектродного пространства: твердых за счет сил гравитации вниз, а газообразных также за счет естественных причин строго вверх, предотвращая их взаимный контакт, что ведет к повышению показателей процесса электролиза.

Этой же цели отвечает предлагаемое соотношение размеров электродов. Ширина электрода должна превышать высоту при сохранении требуемой поверхности.

Предлагаемая конструкция биполярного электролизера с плоскопараллельными электродами приведена на фигуре 2.

Электрохимическое выделение золота и серебра из тиосульфатных растворов при больших плотностях тока (выше 250 A/m^2) предполагает выделение на катодной поверхности шламистых и

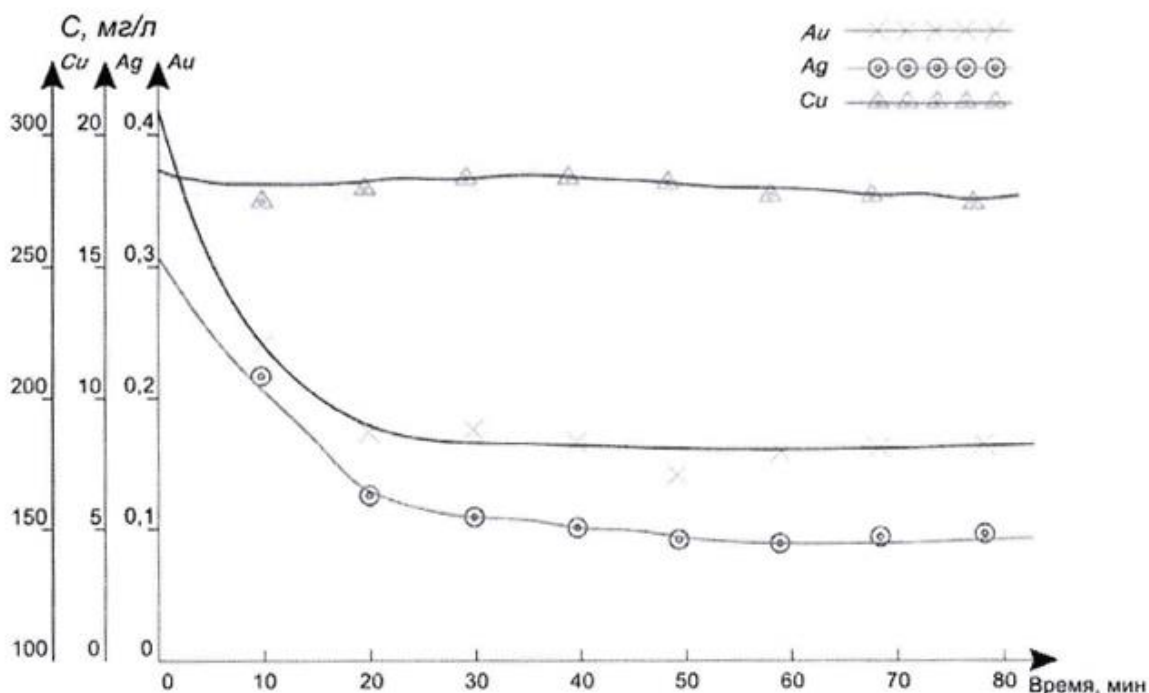
порошкообразных сульфидов золота и серебра, а на аноде кислорода и хлора. В предложенной конструкции электролизера зеркало электрода с катодной поляризацией должно быть направлено вниз, а анодная поверхность вверх. В результате создаются хорошие условия для ускоренной эвакуации сульфидов золота и серебра вниз, а газы с анодной поверхности устремляются строго вверх, с минимальным риском контакта с твердым продуктом катодной поверхности.

На основании вышеизложенного материала по прилагаемой заявке, авторы констатируют, что совокупный способ электрохимического извлечения золота и серебра из тиосульфатных растворов на основе использования предлагаемого биполярного электролизера является целостным. Разрыв одного из них с технологического процесса влечет недоизвлечение благородных металлов из обрабатываемого природного золотосодержащего сырья и техногенных отходов.

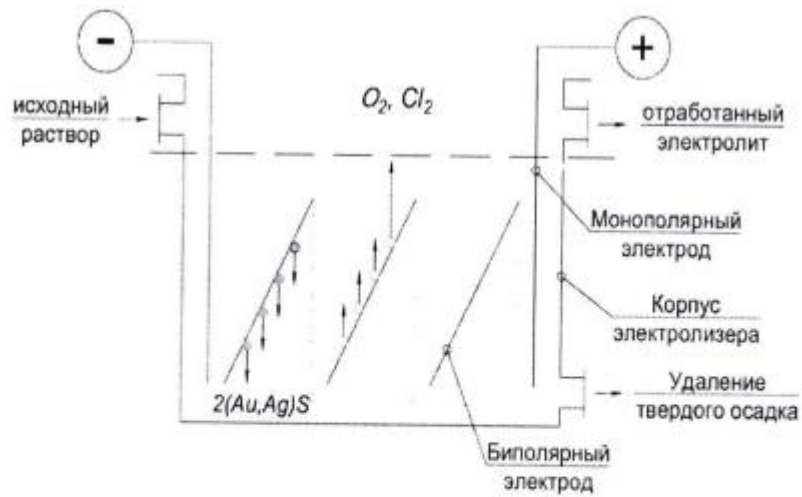
ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ электрохимического извлечения золота и серебра из тиосульфатных растворов с

использованием биполярного электролизера, включающий осаждение золота и серебра в виде сульфидного соединения $2(\text{Au}, \text{Ag})\text{S}$ на катоде биполярного электролизера *отличающийся* тем, что процесс осаждения золота и серебра, осуществляют на катодах биполярного электролизера с плоскопараллельными электродами, где зеркало электрода с катодной поляризацией направляют вниз, а анодную поверхность направляют вверх при формировании твердого целевого продукта на катоде, при этом линия нижнего среза предыдущего электрода не заходит за проекцию линии верхнего среза каждого последующего электрода, а ширина электродов по размерам превышает высоту при сохранении требуемой поверхности электродов, осаждают золото и серебро в присутствии катализатора электрохимических реакций на основе медного купороса при соотношении тиосульфата натрия и медного купороса 10:1, причем осаждение золота и серебра в электролизере осуществляют без соосаждения меди присутствующей в электролите, при низком напряжении не более 2-3 В и высоких плотностях тока на катоде, свыше $250 \text{ A}/\text{m}^2$.



Фигура 1 – Электрохимическое осаждение золота, серебра и меди из тиосульфатных растворов



Фигура 2 – Конструкция биполярного электролизера с плоскопараллельными электродами