



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2011 00207

(22) Data de depozit: 09.03.2011

(41) Data publicării cererii:
29.07.2011 BOPI nr. 7/2011

(71) Solicitant:
• MĂLUȘEL VIOREL ALEXANDRU,
STR. APULUM NR.2, BL. AC 25, SC. 1,
AP. 5, ALBA IULIA, AB, RO;
• POPA IOAN FLORENTIN, STR.LAVANDEI
NR.2, BL.P35, ET.2, AP.34, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• GOLDSTEIN JACK,
STR. ANDREI MUREȘANU NR. 2, AP.2,
BAIA MARE, MM, RO;
• OȘANU LIANA ROZICA, BD. BUCUREȘTI
NR. 34B, AP. 19, BAIA MARE, MM, RO

(72) Inventatori:
• MĂLUȘEL VIOREL ALEXANDRU,
STR. APULUM NR.2, BL. AC 25, SC. 1,
AP. 5, ALBA IULIA, AB, RO;
• POPA IOAN FLORENTIN, STR. LAVANDEI
NR. 2, BL. P35, SC. 3, ET. 2, AP. 34,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• GOLDSTEIN JACK,
STR. ANDREI MUREȘAN NR. 2, AP. 2,
BAIA MARE, MM, RO;
• OȘANU LIANA ROZICA, BD. BUCUREȘTI,
NR. 34B, AP. 19, BAIA MARE, MM, RO

(54) TEHNOLOGIE DE OBȚINERE A AURULUI ȘI ARGINTULUI

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a aurului și argintului. Procedeu conform invenției constă din solubilizarea unor concentrate pirotoase refractare, în soluții amoniacale de tiosulfat de sodiu, în prezență de catalizator de cupru bivalent, suspensia obținută se

filtrează, după care urmează o electroliză în mediu alcalin, din care rezultă aur, argint și cupru, care se separă prin solubilizare într-o soluție de acid sulfuric.

Revendicări: 3



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. <u>a 2011 00207</u>
Data depozit <u>09.03.2011</u>

TEHNOLOGIE DE OBTINERE A AURULUI ȘI ARGINTULUI

Invenția de față se referă la un procedeu de obținere a aurului și argintului din minereuri , concentrate piritose refractare , sterile de flotație și zguri metalurgice pe cale chimică , utilizând ca reactiv o soluție de tiosulfat de sodiu în mediu amoniacal și catalizator o sare bivalentă de cupru , respectiv separarea lor din soluție și recircularea reactivilor în procesul de solvire .

Sunt cunoscute procedee de obținere a aurului și argintului prin solubilizare în soluții de tiosulfați alcalini a minereurilor și a concentratelor piritose printr-o oxidare prealabilă sub presiune de oxigen în mediu alcalin sau acid ; prin reacții biochimice , reacții de oxidare cu clor sau clorați , prin dizolvare directă în prezența cuprului sau a nichelului ca activatori . Separarea aurului și argintului din soluțiile de tiosulfați se realizează prin adsorbție pe schimbători de ioni , cărbuni activi , prin procedee electrochimice , prin cementare pe cupru , zinc sau aluminiu , prin precipitare cu sulfuri alcaline . Obținerea metalelor în stare pură se realizează printr-o topire alcalino-reducătoare și o rafinare electrochimică .

De exemplu : în brevetul canadian 02412352/2002 , solubilizarea unui minereu de tip Nevada cu 24,1 ppm Au (exemplul 1) se realizează în autoclave , cu o suspensie ce conține 25 g/l tiosulfat de amoniu la un raport solid:lichid de 1:3 , la o presiune de oxigen de 100 atm și la o temperatură de 20 – 60⁰ C . Durata procesului este de 6 ore , iar randamentul de solubilizare a aurului este de 81% . În condițiile exemplului 10 , la un minereu aurifer cu 2,48 ppm Au , măcinat grosier și introdusă în coloane din material plastic , stropit cu o soluție aerată ce conține 15 g/l tiosulfat de amoniu , la un debit de stropire de 12 – 130 l/hm² , o temperatură de 22⁰ C , se obține un randament de solvire a aurului de 71% după 34 zile .

În brevetul canadian 02209559/2001 , minereul cu 6 ppm Au se oxidează în mediu alcalin în autoclave sub o presiune de oxigen la 210 – 225⁰ C . Suspensia obținută este alcalinizată la pH 9 cu o soluție de amoniac și supusă extracției cu o soluție ce conține 14,7 g/l tiosulfat și 1 g/l cupru . Aurul și argintul sunt solubilizați la un randament de 80% și separați prin cementare cu zinc , cupru sau aluminiu . Metalele pure se obțin din cement prin procedee clasice hidro și pirometalurgice .

În brevetul US 2003/0051581 , solubilizarea aurului se realizează cu o soluție 0,1m de tiosulfat de amoniu și 500 mg/l ioni de cupru bivalent. Extracția metalelor aur , argint și cupru din soluția de tiosulfat se realizează cu rășini schimbătoare de ioni (IRA 93 sau IRA 410) când aurul se concentrează la 9 kg/t rășină .

În brevetul WO 2007/053947 , solubilizarea aurului din pirite se realizează în două faze și anume : în prima fază se oxidează compușii minereului cu oxigen în autoclave la 100 atm , în suspensie de acid sulfuric diluat . Minereul oxidat , spălat cu apă și repulpat cu o soluție de 0,1m sulfat de sodiu , la un raport solid:lichid de 1:2,5 , și conform exemplului 5 , după 4 ore de agitare la o temperatură de 70° C , se formează o soluție de 7,39 g/l tiosulfat de sodiu , care asigură un randament de solubilizare a aurului de 81% .

În brevetul WO 2007/098603 , solubilizarea unui minereu cu 17 g/l aur se realizează cu o soluție de tiosulfat de amoniu 0,2m ce conține $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 300 mg/l și NH_4OH 0,9m are o durată de 24 ore la un randament de 90,7% . Aurul solvit este reținut pe rășina DOWEX21K , iar consumul de tiosulfat este de 17,8 kg/t minereu .

Aceste procedee prezintă următoarele dezavantaje :

- supun în prima fază minereul sau concentratul piritos la o oxidare în autoclave la temperaturi și presiuni ridicate , în medii alcaline sau acide .
- soluția de tiosulfat utilizată la extracția aurului și argintului nu este recirculată în proces , devenind astfel o soluție reziduală ce necesită o purificare ulterioară .
- realizează o concentrare scăzută a aurului în produsul finit .
- sunt tehnologii energofage .

Problema tehnică pe care își propune să o rezolve prezenta invenție este valorificarea materiilor prime sărace cu conținuturi de minim 1ppm Au și recircularea în sistem a reactivilor utilizați la solubilizarea aurului și a argintului , respectiv obținerea acestor metale în stare pură .

Soluția problemei tehnice menționate constă în tratarea materiilor prime cu minim 1ppm Au sub agitare cu o soluție rezultată la operația de separare electrochimică a aurului , argintului și a cuprului ,ce conține : 50 – 60 g/l $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,1 – 0,2 g/l Cu , 5 – 7 g/l $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 1 g/l NH_3 ; corectată la 3 – 4 g/l Cu și 3 g/l NH_3 (pH=10) , la un raport solid:lichid de 1:1 – 1:1,5 , timp de 2 – 4 ore , la o temperatură de 15 – 25° C . După filtrarea suspensiei rezultă un reziduu care , în lipsa metalelor comune , poate fi utilizat ca material de umplură în construcții , sau în caz contrar ca o materie primă pentru valorificarea acestora . Soluția rezultată după solubilizare , după o prealabilă recirculare la un minim de 10ppm Au+Ag , este supusă extracției electrochimice cu electrozi insolubili , când are loc depunerea unui cement de cupru cu un conținut de 5.000 – 12.000 ppm Au și 25.000 – 80.000 ppm Ag .

Soluția rezultată după operația de electroliză alcalină cu 1 ppm Au și 0,2g/l Cu , este corectată la valorile inițiale și recirculată la operația de solubilizare a aurului și argintului .

Cimentul de cupru și metale prețioase separat din celula de electroliză, este supus unei operații de rafinare chimică acidă prin solubilizare la cald (70 – 90⁰ C) într-o soluție de acid sulfuric barbotată cu aer la un raport solid:lichid = 1:5 – 1:10 timp de 2 – 4 ore.

Prin dizolvarea acidă, cuprul din ciment trece în soluție cu un randament de 80 – 90 %, formând o soluție de sulfat de cupru, iar aurul și argintul rămân în nămol cu un conținut de 5 – 7 % Au și 12 – 15 % Ag. Nămolul este recoltat, filtrat, spălat cu apă și uscat la 105⁰ C. Prelucrarea acestui nămol în vederea obținerii aliajului Au-Ag (aliaj dure), este cea clasică prin topirea alcalină, iar rafinarea la metal pur se realizează pe cale electrochimică, obținându-se aur și argint de 99,9 %.

Reacțiile ce au loc în proces sunt următoarele :

1. $\frac{1}{2} O_2 \rightarrow \frac{1}{2} O^{2-} + 2e$
2. $Cu(NH_3)_2^{2+} + 2H_2O + e \rightarrow Cu(NH_3)_2^+ + 2NH_4OH$
3. $Cu(NH_3)_2^+ + 2S_2O_3^{2-} + 2H_2O \rightarrow Cu(S_2O_3)_2^{3-} + 2NH_4OH$
4. $Cu(S_2O_3)_2^{3-} + Au \rightarrow Au(S_2O_3)_2^{3-} + Cu$
5. $Cu(S_2O_3)_2^{3-} + Ag \rightarrow Ag(S_2O_3)_2^{3-} + Cu$
6. $Au(S_2O_3)_2^{3-} - e \rightarrow Au + (S_2O_3)_2^{2-}$
7. $Ag(S_2O_3)_2^{3-} - e \rightarrow Ag + (S_2O_3)_2^{2-}$
8. $Cu(S_2O_3)_2^{3-} - e \rightarrow Cu + (S_2O_3)_2^{2-}$
9. $Cu-Au-Ag + H_2SO_4 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow Cu SO_4 + Au-Ag + H_2O$
10. $Cu SO_4 + NH_4OH \rightarrow Cu(NH_3)_2^{2+} + SO_4^{2-} + H_2O$

Se dau în continuare două exemple de realizare a invenției :

Exemplul 1.

Într-un reactor confecționat din material plastic sau fontă emailată cu o capacitate de 4 mc, prevăzut cu un sistem de agitare, se introduc 3 mc soluție provenită de la o electroliză alcalină ce conține : 0,1 – 0,2 g/l Cu, 5 – 10 g/l (NH₄)₂SO₄, 1,5 – 3,0 g/l NH₄OH, 50 – 60 g/l Na₂S₂O₃·5H₂O ; se corectează la 3 – 4 g/l Cu, 50 – 60 g/l Na₂S₂O₃·5H₂O, 3 g/l NH₄OH și 2.500 kg minereu silicios cu un conținut de 1,8 ppm Au și 18,6 ppm Ag. Suspensia se agită 3 ore cu o barbotare de aer de 5 mc/oră și se filtrează pe un filtru rotativ sub vid.

Nămolul rezultat (2.500 kg) este spălat cu 0,2 – 0,3 mc apă și formează un reziduu cuarțos lipsit de impurități toxice. Soluția filtrată este corectată cu NH₄OH la pH 9 – 10 și recirculată la operația de solvire a minereului silicios până la obținerea unui conținut de minim 5mg/l Au ; după care este supusă unei electrolize cu anodi din oțel înalt aliat, la o densitate de curent de 3 – 3,5 A/dm².

Electroliza se consideră terminată , atunci când , concentrația în aur a electrolitului nu depășește 1 mg/l (12 – 14 ore)

După un număr de 5 cicluri de electroliză , nămolul cu conținutul de cupru , aur și argint , căzut de pe catod în celula de electroliză , este supus unei operații de solvire a cuprului în acid sulfuric. Operația se realizează într-un reactor cu agitare și manta de încălzire , confecționat din fontă emailată antiacid sau oțel protejat cu plumb . Operația se realizează la o temperatură de 85 – 95⁰ C la un raport solid:lichid de 1:5 – 1:10 ; utilizând o soluție de acid sulfuric cu o concentrație de 30 – 40 % , barbotată cu aer . Suspensia rezultată după 2 – 4 ore de reacție este filtrată la cald (50⁰C) . Soluția acidă de sulfat de cupru rezultată cu 95 – 120 g/l Cu și 30 – 200 g/l H₂SO₄ este cristalizată prin răcire , când se separă Cu . SO₄·5H₂O produs cristalin . Sulfatul de cupru rezultat este utilizat în procesul de solvire a materiei prime la corectarea conținutului de cupru a soluției rezultate după separarea electrochimică a cementului de cupru, aur , argint . Nămolul rezultat la filtrarea suspensiei este filtrat , spălat cu apă și uscat la 105⁰ C , el având un conținut de 6,2 % Au și 13,5 % Ag . După uscare nămolul se amestecă cu carbonat de sodiu și cărbune la un raport de 1:3:0,5 și topit într-un creuzet de grafit la o temperatură de 1.150 – 1.200⁰ C . Aliajul Au-Ag (aliaj doré) este turnat sub formă de anozii și supus unor operații clasice de rafinare electrochimică și termică , pentru obținerea aurului și a argintului în stare pură .

Randamentul global al operației minereu – metal este de 78,2% pentru aur și de 76,1% pentru argint .

Exemplul 2.

Operațiile decurg identic ca și în cazul exemplului 1 cu diferența că materia primă este un concentrat piritos cu 10 ppm Au și 40 ppm Ag .

Randamentul global minereu-metal pur în acest caz este de 82,2 % pentru aur și 81,5 % pentru argint .

Procedeul de extracție a aurului și argintului nu este toxic , nu generează ape reziduale sau emanații de gaze toxice .

Procedeul are aplicabilitate la obținerea aurului și argintului din minereuri sărace și concentrate piritose refractare la extracția cu cianuri alcaline , asigurând recircularea tuturor reactivilor în procesul solvirii materiei prime .



Revendicări

1. Procedeu de obținere a aurului și a argintului din minereuri sărace și concentrate refractare **caracterizat prin aceea că** , solubilizează aurul și argintul în soluții de tiosulfat de sodiu cu 50 – 60 g/l $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, alcalinizate cu hidroxid de amoniu la pH 8 – 10 , având ca activator o sare de cupru bivalentă cu 3 – 4 g/l Cu la temperatura mediului ambiant , sub agitare la o durată de 2 – 3 ore .
2. Procedeu conform revendicării 1 , **caracterizat prin aceea că** , extrage aurul și argintul alături de cupru din soluția de tiosulfat cu minim 5ppm Au , printr-o electroliză în mediu alcalin (pH 8 – 10) , utilizând electrozi din oțel înalt aliat , la o densitate de curent de 3,0 – 3,5 A/dm² ; asigurând astfel și recircularea reactivilor în procesul de solvire a aurului și a argintului din materia primă .
3. Procedeu conform revendicărilor 1 și 2 , **caracterizat prin aceea că** , separă cuprul din nămolul de Cu-Au-Ag prin solubilizare într-o soluție de acid sulfuric 30 – 40 % , la un raport solid:lichid de 1:5 – 1:10 , la o temperatură de 85 – 95⁰ C și sub barbotare de aer . Sulfatul de cupru format este returnat în proces la operația de solvire a materiei prime .