РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) RU (11) 2 267 544 (13) C1

(51) МПК
C22B 11/00 (2006.01)
C22B 3/24 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2004123277/02, 28.07.2004

(24) Дата начала действия патента: 28.07.2004

(45) Опубликовано: 10.01.2006 Бюл. № 01

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 4394354 A, 19.07.1983. SU 1669994 A1, 15.08.1991. EP 0630418 A1, 31.03.1999. US 5073354 A, 17.12.1991. DE 2656233 B, 29.12.1977. US 4396585 A, 02.08.1983.

Адрес для переписки:
620002, г.Екатеринбург, ул. Мира, 19, ГОУ УГТУ-УПИ, центр интеллектуальной собственности Т.В.Маркс

(72) Автор(ы):
Лобанов Владимир Геннадьевич (RU),
Радионов Борис Константинович (RU),
Скороходов Владимир Иванович (RU),
Горяева Ольга Юрьевна (RU),
Лобанова Светлана Анатольевна (RU),
Притчин Александр Александрович (RU)

(73) Патентообладатель(ли):
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Уральский государственный технический университет-УПИ" (RU)

RU 2267544 C1

(54) СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ СОРБЦИЕЙ

(57) Реферат:
Изобретение относится к металлургии благородных металлов, в частности к способам их извлечения и концентрирования, и может быть использовано при переработке бедных технологических растворов и пульп, содержащих золото, серебро и металлы платиновой группы. Растворы, содержащие микроколичества благородных металлов, приводят в контакт с сорбентом, предварительно обработанным раствором производных О - эфиров дитиоугольной кислоты. В качестве исходного сорбента применяют нерастворимые пористые вещества, например активированный уголь, лигнин, синтетический сорбент и др. Величина pH обрабатывающего раствора должна иметь значения от 2 до 11, предпочтительнее 5-8. Продолжительность предварительной обработки сорбента при комнатной температуре составляет 2-24 часа. Способ повышает емкость сорбента, степень извлечения и скорость процесса извлечения металлов из растворов. 2 з.п. ф-лы, 6 табл.

RU 2267544 C1

RUSSIAN FEDERATION

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(19) RU (11) 2 267 544 (13) C1

(51) Int. Cl.
C22B 11/00 (2006.01)
C22B 3/24 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 2004123277/02, 28.07.2004

(24) Effective date for property rights: 28.07.2004

(45) Date of publication: 10.01.2006 Bull. 01

Mail address:
620002, g.Ekaterinburg, ul. Mira, 19, GOU UGTU-UPI, tsentr intellektual'noj sobstvennosti T.V.Marks

(72) Inventor(s):
Lobanov Vladimir Gennad'evich (RU),
Radionov Boris Konstantinovich (RU),
Skorokhodov Vladimir Ivanovich (RU),
Gorjaeva Ol'ga Jur'evna (RU),
Lobanova Svetlana Anatol'evna (RU),
Pritchin Aleksandr Aleksandrovich (RU)

(73) Proprietor(s):
Gosudarstvennoe obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego professional'nogo obrazovanija "Ural'skij gosudarstvennyj tekhnicheskij universitet-UPI" (RU)

(54) METHOD FOR EXTRACTING OF PRECIOUS METALS FROM SOLUTIONS BY SORPTION

(57) Abstract:

FIELD: precious metallurgy, in particular, methods for extraction and concentration of precious metals used on processing of weak process solutions and pulps containing gold, silver and platinum-group metals.

SUBSTANCE: method involves providing contacting of solutions containing small amounts of precious metals with sorbent preliminarily treated with solution of derivatives of dithiocarbonic acid O-ethers. Insoluble porous substances such as activated coal, lignin, synthetic sorbent, etc may be used as basic sorbents. Acidity value of solution used in treatment process may range from 2 to 11, preferably from 5 to 8. Sorbent is preliminarily treated at room temperature for 2-24 hours.

EFFECT: increased efficiency of sorbent, increased extent of extraction and rate of process for extraction of metals from solutions.

3 cl, 6 tbl, 6 ex

RU 2267544 C1

RU 2267544 C1

Изобретение относится к металлургии благородных металлов, в частности к способам их извлечения и концентрирования, и может быть использовано при переработке бедных технологических растворов и пульп, содержащих золото, серебро и металлы платиновой группы.

Известны способы извлечения благородных металлов из растворов электролизом, цементацией и осаждением в виде труднорастворимых соединений. Все перечисленные способы применимы лишь в определенных условиях, ограничиваемых концентрациями извлекаемого компонента, а также кислотно-солевым составом раствора. При невысоких концентрациях извлекаемого металла данные способы не обеспечивают требуемую степень извлечения и, как следствие, сопряжены с большим расходом применяемых реагентов или электроэнергии. В частности, при извлечении золота из цианистых растворов используют цементацию металлическим цинком /(1) Масленицкий И.Н., Чугаев Л.В. и др. Металлургия благородных металлов. - М.: Металлургия, 1981/, при этом расход цинка составляет 15-50 г/т растворов, а концентрация металла в обеззолоченном растворе - 0,02-0,03 мг/л. Из тиомочевинных растворов золото извлекают электролизом, при этом степень его извлечения еще меньше. Известны способы извлечения металлов из бедных растворов сорбцией (1), заключающиеся в контактировании перерабатываемых растворов с синтетическими или природными пористыми веществами. Для извлечения золота и серебра, в частности, используют активированные угли, некоторые природные вещества - лигнин /Войлошников Г.И., Чернов В.К. и др. Исследование возможности применения углеродных сорбентов на основе лигнина для извлечения благородных металлов из цианистых растворов. Известия вузов. Цв.металлургия. 1982, №5, с.52-55/, а также синтетические ионообменные сорбенты. например анионит АМ-2Б (1). Основным преимуществом сорбции является простота реализации способа, сочетающаяся с достаточно высокой степенью извлечения и низкой остаточной концентрацией золота, которая может не превышает 0,01 мг/л. Для повышения емкости, селективности, улучшения других функциональных свойств сорбенты предварительно подвергают обработке с помощью специальных реагентов. Например, при извлечении серебра из растворов полимер пирокатехина подвергают предварительному сульфидированию /А.с. СССР №1678873. - 1991. Способ извлечения серебра из растворов/.

Наиболее близким по технической сущности является способ извлечения серебра из фиксажных растворов активированным углем (патент США №4394354, 1983). Способ удаления серебра импрегнированным галогеном активированным углем), включающий предварительное контактирование угля с раствором, содержащим галогениды - йод или бром, до содержания их в угле 0,1-50% и последующее пропускание фиксажного раствора через колонку с модифицированным углем до момента проскока».

Основным недостатком этого способа, выбранного прототипом, является ограниченность применения, выражающаяся, в частности, в том, что он может быть использован только для некоторых серебросодержащих растворов. Кроме того, для достижения требуемой степени извлечения серебра расход дорогостоящих реагентов весьма высок и достигает 50% от массы угля. И, наконец, прототип не применим для переработки более широко распространенных технологических растворов, в частности цианистых, тиомочевинных и др..

Настоящее изобретение направлено на устранение указанных недостатков и имеет целью повышение емкости сорбента, степени извлечения и интенсификации процесса извлечения металлов из растворов.

Указанный технический результат достигается тем, что при извлечении благородных металлов из растворов сорбцией, включающей предварительную обработку сорбента реагентом и контактирование раствора с обработанным сорбентом, предварительную обработку сорбента проводят с использованием в качестве реагента водного раствора производных О-эфиров дитиоугольной кислоты.

Сущность предлагаемого изобретения состоит в том, что хлоридные, цианидные, тиосульфатные и др. растворы, содержащие микроколичества благородных металлов (золото, серебро, платина, и-или палладий), приводят в контакт с сорбентом, предварительно обработанным раствором производных О-эфиров дитиоугольной кислоты. В качестве исходного сорбента применяют нерастворимые пористые вещества, например активированный уголь, лигнин, синтетический сорбент и др. Выбранный носитель-сорбент предварительно обрабатывают водным раствором калиевых солей О-этилового или О-бутилового эфиров дитиоугольной кислоты или натриевого ксантогената целлюлозы. Концентрация указанных соединений в обрабатывающем растворе составляет от 0,01 г/дм ^{3} до концентрации предельного насыщения для выбранного реагента. Величина pH обрабатывающего раствора должна иметь значения от 2 до 11, предпочтительнее 5-8. Продолжительность предварительной обработки сорбента при комнатной температуре составляет 2-24 часа. Указанная обработка позволяет придать сорбентам более высокую емкость и селективность по отношению к благородным металлам, находящимся в комплексообразующих средах.

Контактирование предварительно обработанного сорбента с раствором, содержащим благородные металлы, проводят до достижения полной или заданной степени извлечения целевого компонента. Насыщенный сорбент отделяют от маточного раствора и перерабатывают известными методами (десорбцией, термическим разложением) с получением концентрата или иного товарного продукта - соединения, металла.

Реализация предложенного способа рассмотрена в следующих примерах.

Пример 1. Навески лигнина и активированного угля АР-В массой по 1 г предварительно обрабатывали 25 мл раствора О - этилового эфира дитиоугольной кислоты с концентрацией 10 г/л в течение 2-5 часов, промывали водой и приводили в контакт с модельным хлоридным золотосодержащим или тиосульфатным серебросодержащим раствором объемом 100 мл в течение 24 часов. По изменению концентрации золота и серебра в растворе после сорбции рассчитывали емкость и степень их извлечения. В ходе сорбции и по окончательным результатам по известной методике оценивали емкость модифицированного сорбента, скорость осаждения металлов, степень извлечения из растворов. Результаты опытов приведены в таблице 1. Для сравнения были проведены опыты с использованием необработанных предварительно угля и лигнина.

Пример 2.

Активированный уголь АР-В массой 100 кг предварительно обработали 200 л раствора О-бутилового эфира дитиоугольной кислоты с концентрацией 20 г/л в течение 24 часов, промыли 300 л воды, а затем в сорбционной колонке в режиме просачивания привели в контакт с реальным золотосодержащим раствором следующего состава: 500 мг/дм ^{3} растворенных хлористых солей, 150 мкг/дм^3 золота, 300 мкг/дм^3 ртути, сумма цветных металлов - не более 100 мг/дм^3, pH=5,5; раствор получен при подземном выщелачивании золота. Результаты сорбции золота на исходном угле и обработанном угле приведены в таблице 2.

Пример 3.

Навески активированного угля АР-В и ионита АВ-17 массой по 5 г обрабатывали раствором О-бутилового эфира дитиоугольной кислоты с концентрацией 20 г/л в течение 10 часов, промывали водой и приводили в контакт с хлоридным раствором аффинажного производства состава, г/дм^3: Pt-0,619; Cu-72,1; Sn-11,38; Zn-4,53; Pb-2,5; Al-0,48; HCl-120 в течение 24 часов. По изменению концентрации платины определяли сорбционную емкость по платине и степень ее извлечения. Для сравнения проведены опыты с использованием необработанных угля и анионита. Полученные результаты приведены в таблице 3.

Таблица 1
Результаты опытов по извлечению золотя и серебра модифицированными сорбентами

Сорбент	Модифицирующий реагент, концентрация, г/дм^3	Продолжительность модификации, час	Состав исследуемого раствора	Емкость, мг/г	Остаточная концентрация, мг/дм^3	Степень извлечения, %

Лигнин	Ксантогенат калия бутиловый 10	2	HCl-1 г/дм^3 Au^{3+}-0,2 мг/дм^3	6,5	0,025	87,5
		5	HCl-1 г/дм^3 Au^{3+}-0,2 мг/дм^3	7,4	0,009	95,5
		2	$Na_2S_2O_3$-200 г/дм^3 Ag^+-3 г/дм^3	38	370	87
		5	$Na_2S_2O_3$-200 г/дм^3 Ag^+-3 г/дм^3	40	160	94,7
Лигнин исходный			HCl - 1 г/дм^3 Au^{3+} - 0,2 мг/дм^3	1,2	0,12	40
			$Na_2S_2O_3$-200 г/дм^3 Ag^+-3 г/дм^3	3,0	1020	61
Активированный уголь АР-В	Ксантогенат калия бутиловый-10	2	HCl-1 г/дм^3 Au^{3+}-0,2 мг/дм^3	69	0,007	96,5
		5	HCl-1 г/дм^3 Au^{3+}-0,2 мг/дм^3	76	0,005	97,5
		2	$Na_2S_2O_3$-200 г/дм^3 Ag^{4+}-3 г/дм^3	115	63	97,9
		5	$Na_2S_2O_3$-200 г/дм^3 Ag^+-3 г/дм^3	132	22	99,3
Активированный уголь АР-В исходный			HCl-1 г/дм^3 Au^{3+}-0,2 мг/дм^3	39	0,033	89
			$Na_2S_2O_3$-200 г/дм^3 Ag^+-3 г/дм^3	52	230	93

Пример 4. Отличается тем, что вместо активированного угля использовали лигнин и проводили сорбционное извлечение иридия из аналогичных растворов аффинажного производства, содержащих 40 мг/дм^3 иридия. Полученные результаты приведены в таблице 4.

Таблица 2

Результаты сорбции золота из растворов подземного выщелачивания

Сорбент	Содержание золота в исходном растворе, мкг/дм^3	Содержание золота в растворе после сорбции, мкг/дм^3	Равновесная емкость угля по золоту, %	Степень извлечения, %
Уголь исходный	150	20	0,25	85
Уголь предварительно обработанный	150	3	0,37	98

Таблица 3

Результаты опытов по сорбции платины

Сорбент		Платина		
		Остаточное содержание, мг/дм^3	Извлечение %	СОЕ, мг/г
Активированный уголь АР-В	обработанный	58,8	90,5	25.3
	исходный	208	67	14,3
Лигнин обработанный	обработанный	402	42	11,6
	исходный	597	4	0.8
АНКБ 35	обработанный	394,8	42,9	11,9
	исходный	274,4	60,3	13,4
АВ-17 (гелевый)	обработанный	140,4	79.7	22,1
	исходный	52	92,5	12,8

Таблица 4

Результаты сорбции иридия

Сорбент		Иридий		
		Остаточное содержание, мг/дм^3	Извлечение, %	СОЕ, мг/г
Активированный Уголь АР-В	обработанный	5,5	83	15
	исходный	32,4	20	1,3
Лигнин модифицированн.	обработанный	23,9	41	1,2
	исходный	38,5	4	0,1

АВ-17 (гелевый)	обработанный	4,9	87	19
	исходный	33,2	18	1,1

Пример 5. Отличается тем, что извлечение палладия из маточных растворов аффинажного производства проводили углем и лигнином, обработанных предварительно бутиловым эфиром дитиоугольной кислоты. Использовали также целлюлозу и натриевый ксантогенат целлюлозы. Состав исходного раствора, сорбционная емкость по палладию и степень его извлечения приведены в таблице 5. Остальные условия опытов аналогичны примерам 3 и 4.

Таблица 5

Металл	Исх. Конц. мг/дм^3	Целлюлоза			Ксантогенат целлюлозы			Лигнин			Лигнин обработанный			Уголь			Уголь обработанный		
		Ост. сод. мг/л	Извл. %	СОЕ мг/г	Ост. сод. мг/л	Извл %	СОЕ мг/г	Ост. сод. мг/л	Извл. %	СОЕ мг/г	Ост. сод. мг/л	Извл. %	СОЕ мг/г	Ост. сод. мг/л	Извл. %	СОЕ мг/г	Ост. сод. мг/л	Извл. %	СОЕ мг/г
Pd	567	370	34	4	27	95	10,5	510	10	1	1,03	99,8	11	147	74	8,4	1,16	99,7	11
Pt	317	308	3	0,2	281	11	0,8	301	5	0,3	244	23	1,5	108	65,9	4,2	73,8	76,7	4,8
Rh	168	166	0,5	0,04	159	5,3	0,2	167	0,6	0	166	1,2	0,04	90,5	46,1	1,9	113	32,7	1,1
Re	33	33	0	0	32	5	0,2	28	17,4	0,1	29.8	12	0,1	12,1	64,3	0,4	12,9	61,9	0,4
Cu	10700	9640	4	20	9430	11,8	16	10060	6	13	10570	1,2	2,6	9415	12	16	9900	7,4	16
Ni	79	76	2	0,06	72	8,7	0,14	73	7,4	0,15	73	7,5	0,15	73	7,5	0,15	80	0	0

Пример 6. Для оценки влияний условий предварительной обработки лигнина на его сорбционные свойства провели серию опытов с разным pH обрабатывающего раствора. Во всех опытах лигнин обрабатывали раствором бутилового ксантогената калия с концентрацией 10 г/дм^3 в течение 5 часов, и далее проводили сорбцию золота обработанным лигнином из раствора подземного выщелачивания, содержащего 0,2 мг/дм ^{3} золота и 1 г/дм^3 HCl. Результаты опытов представлены в таблице 6.

Таблица 6

Показатели	pH обрабатывающего раствора								
	2	2,5	5	7	9	10	11	11,5	12
Остаточное содержание золота, мг/дм^3	0,17	0,09	0,035	0,027	0,011	0,009	0,009	0,019	0,03
СОЕ, мг/г	1,3	3,7	5,8	5,4	7,5	7,6	7,2	5,1	3,9

Сопоставительный анализ известных технических решений, в том числе способа, выбранного в качестве прототипа, и предполагаемого изобретения позволяют сделать вывод, что именно совокупность заявленных признаков обеспечивает достижение усматриваемого технического результата. Реализация предложенного технического решения дает возможность селективно извлекать благородные металлы из различных технологических растворов, содержащих микроколичества серебра, золота, платины и (или) палладия на высококонцентрационном солевокислотном фоне без предварительной подготовки их по кислотности и солевому составу. Эффективная сорбционная избирательная способность сорбентов: лигнина, активированного угля и др., предварительно обработанных водными растворами О-эфиров дитиоугольной кислоты и их производными, обеспечивает достижение высокой степени извлечения целевых компонентов из сложных технологических растворов, и за одну операцию селективно выделить благородные металлы.

Формула изобретения

1. Способ извлечения благородных металлов из растворов сорбцией, включающий предварительную обработку сорбента реагентом и контактирование раствора с обработанным сорбентом, отличающийся тем, что предварительную обработку сорбента проводят с использованием в качестве реагента водного раствора производных О-эфиров дитиоугольной кислоты.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве производных О-эфиров дитиоугольной кислоты используют соли О-этилового или О-бутилового эфиров

дитиоугольной кислоты или натриевого ксантогената целлюлозы.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что при извлечении благородных металлов из растворов, содержащих цветные металлы, в качестве сорбента используют лигнин, и его обработку водным раствором производных О-эфиров дитиоугольной кислоты проводят при pH 9-11.