



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **133378** (13) **U**
(51) МПК (2019.01)
C25B 11/00
C25C 1/20 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

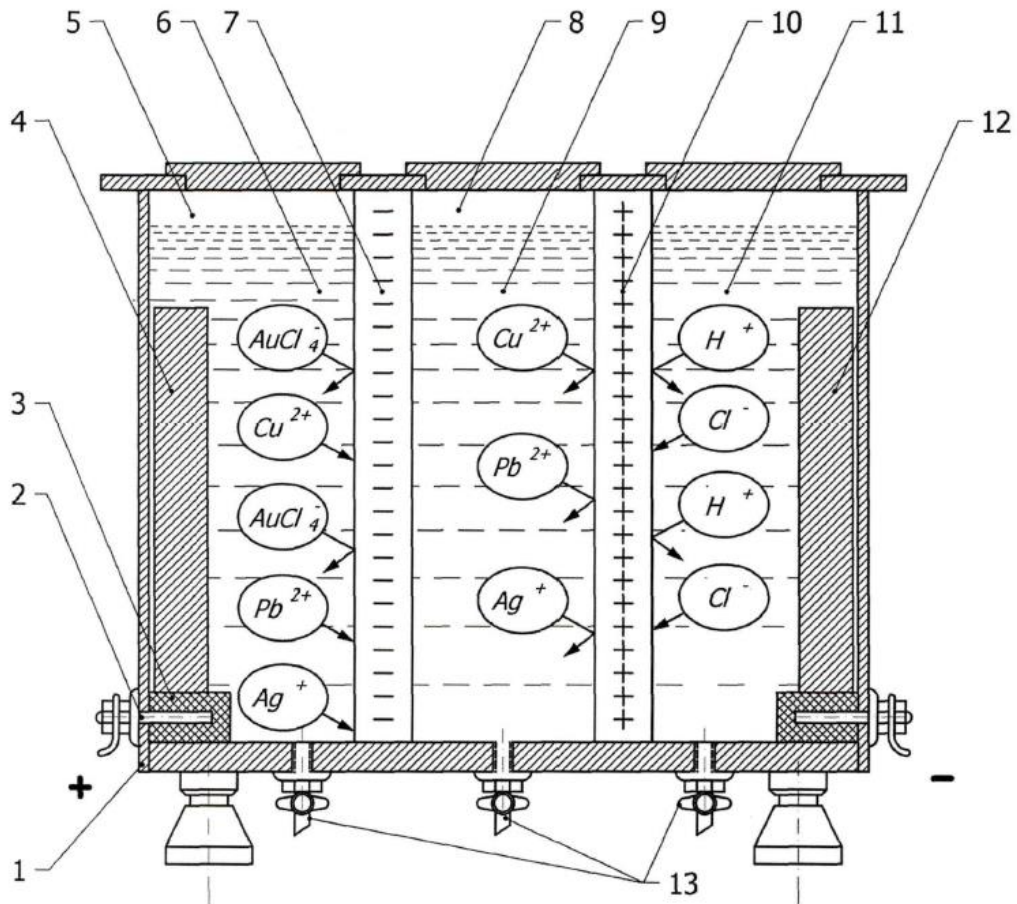
| | |
|--|--|
| (21) Номер заявки: u 2018 06352 | (72) Винахідник(и): Козін Валентин Хомович (UA), Козін Леонід Хомович (UA), Близнюк Антоніна Вікторівна (UA) |
| (22) Дата подання заявки: 07.06.2018 | |
| (24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 10.04.2019 | (73) Власник(и): ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ІМ. В.І. ВЕРНАДСЬКОГО НАН УКРАЇНИ, пр. Палладіна, 32/34, м. Київ-142, 03680 (UA) |
| (46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.04.2019, Бюл.№ 7 | |

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ ЗОЛОТА ВИСОКОЇ ЧИСТОТИ ШЛЯХОМ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО РАФІНУВАННЯ

(57) Реферат:

Спосіб отримання золота високої чистоти шляхом електрохімічного рафінування включає анодне розчинення чорного золота в галогеновмісному електроліті. Розчинення проводять в трикамерному електролізері, розділеному селективними катіонообмінною і аніонообмінною мембранами в 25-35 % розчині хлористоводневої кислоти при анодній густині струму 25-50 А/дм², температури 50-70 °С і до кінцевої концентрації золотохлористоводневої кислоти 234-327 г/л.

UA 133378 U



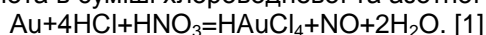
Фиг. 1

Корисна модель належить до галузі металургії благородних металів, зокрема до технології отримання високочистого золота з природного самородного, а також розділення сплавів золота з сріблом та іншими супутніми домішками.

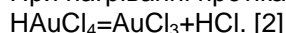
Сучасні області застосування золота високої чистоти пред'являють підвищені вимоги до його фізико-хімічних властивостей, які залежать від вмісту металів-домішок.

З багатьох відомих технологій рафінування золота, електрохімічна технологія є найефективнішою, яка витіснила, в процесі розвитку галузі, хімічні, фізико-хімічні та гідрометалургійні методи. Однак, в процесі її здійснення необхідна частина заміна забрудненого домішками електроліту, синтез якого займає багато часу і супроводжується великими втратами золота. Відомий метод синтезу ціаністого електроліту для рафінування золота шляхом розчинення металевго золота в сумішах хлороводневої і азотної кислот. При цьому спочатку утворюються і випадають в осад червоно-помаранчеві кристали золотохлористоводневої кислоти, які при нагріванні до 120-180 °C відщеплюють хлористий водень і переходять в безводне хлорне золото AuCl_3 . При підвищенні температури до 190-220 °C відщеплюється хлор, і хлорне золото переходить в нерозчинне хлористе золото AuCl . Про закінчення процесу судять по припиненню виділення бурих парів і отриманню темно-коричневої маслянистої маси. Хлористе золото розчиняють в розчині ціаністого калію. Якщо випарювання проведено не до кінця, то решта хлороводневої кислоти з ціанідом калію утворює отруйну синильну кислоту [1-2];

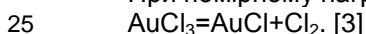
Відомий метод синтезу залістосинеродистого електроліту шляхом розчинення металевго золота в суміші хлороводневої та азотної кислот за реакцією:



При нагріванні протікає реакція розпаду HAuCl_4^+ з утворенням AuCl_3



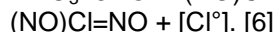
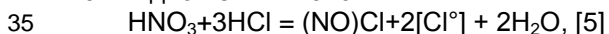
При помірному нагріванні до 185 °C хлориду золота протікає реакція



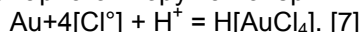
Після охолодження суміші додають 2н HCl і залістосинеродистий калій, при цьому протікає реакція [3-4]



Відомий метод синтезу солянокислого електроліту шляхом розчинення металевго золота в суміші кислот азотної і хлороводневої при температурі 80-95 °C. В результаті розчинення золота утворюються стійкі іони AuCl_4^- . При взаємодії азотної і хлороводневої кислот протікає реакція з утворенням хлориду нітрозилу і виділенням атомарного хлору, що супроводжується появою у розчині запаху і жовтого забарвлення різної інтенсивності в залежності від співвідношення кислот.

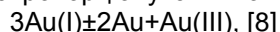


Розчинення золота і утворення хлороводневої кислоти відбувається в момент виділення атомарного хлору на поверхні металевго золота:



Розчинення пов'язано з автокаталітичним характером реакції (5). Каталізатором є азотна кислота, присутність навіть слідів якої прискорює процес взаємодії азотної і хлороводневої кислот. Для видалення надлишку азотної кислоти золотохлористоводневий розчин двічі випарюють на водяній бані, додаючи концентровану хлороводневу кислоту. Надлишок хлороводневої кислоти видаляють шляхом вакуумної обробки.

Наведені відомі методи синтезу електролітів для рафінування золота [1-4] характеризуються утворенням і викидом великої кількості токсичних окислів азоту, молекулярного хлору (Cl_2) і атомарного хлору в атмосферу, як на стадії розчинення металевго золота, так і на стадії упарювання і видалення азотної і хлороводневої кислот. Чимале значення має термічна нестійкість сполук золота в формах Au(I) і Au(III) , що призводить до диспропорціонування іонів золота (I) по реакції

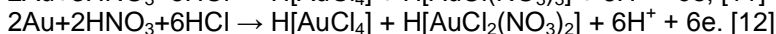
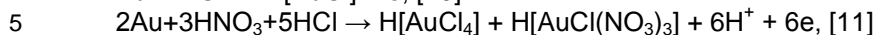
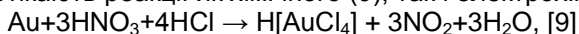


і втраті хлоридів золота HAuCl_4 в процесі випарювання.

Недоліками відомих способів синтезу золотовмісних електролітів [1-5] є висока витрата електроенергії, складні багатостадійні процеси і застосування концентрованих летких реакційних розчинів HNO_3 , HCl , що призводить до забруднення навколишнього середовища. Крім того, домішки, що містяться в азотній кислоті, переходять в кінцевий продукт, який вимагає додаткової технологічної стадії електролітичного очищення та, як наслідок, призводить до додаткових втрат золота і витрат реактивів.

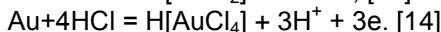
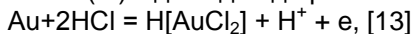
Найбільш близьким за технічною суттю і результатом, що досягається, є електрохімічний спосіб, при якому електроліт містить окислювач - "царську горілку", що складається з однієї

частини азотної (HNO_3) і трьох частин хлороводневої (HCl) кислот [6]. При цьому на аноді протікають реакції як хімічного (9), так і електрохімічного розчинення золота (10-12)

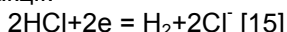


Недоліком вибраного як технологічного рішення є виділення в доквілля токсичного діоксиду азоту (NO_2).

Спосіб, що пропонується до захисту, має за мету усунути перелічені недоліки, забезпечити постійний і стабільний процес електролітичного розчинення золота при пропусканні постійного струму з утворенням на аноді іонів як одновалентного золота $\text{Au}(\text{I})$, так і іонів тривалентного золота $\text{Au}(\text{III})$ відповідно до рівнянь:



На катоді електролізера спостерігається виділення водню відповідно до електрохімічної реакції:



Запропонований технологічний процес є екологічно чистим і дозволяє отримувати електроліти з високою концентрацією хлоридів золота ($\text{H}[\text{AuCl}_2]$, $\text{H}[\text{AuCl}_4]$) без застосування агресивних реагентів. Загальними ознаками з найближчим аналогом є те, що отримання золотохлористоводневої кислоти здійснюють електролізом - на аноді розчиняється золото, а на катоді виділяється водень. Після насичення електроліту іонами золота $\text{Au}(\text{I})$ і $\text{Au}(\text{III})$ до заданої концентрації переходять до проведення технологічного процесу рафінування золота до високої чистоти як описано в прикладах 1-3.

Для приготування високочистого електроліту може бути ефективно застосований метод електродіалізу з використанням селективних мембран. Особливо висока ефективність синтезу полягає в тому, що з'являється можливість використовувати не лише чисте металеве золото, але і метал після первинного електролізу. Метали-домішки на стадії приготування електроліту, можна розділити за допомогою електродіалізу, оскільки вони знаходяться в розчині у вигляді іонів з різним знаком заряду. Цей принцип покладений в основу приготування електроліту для отримання надчистого золота з одночасним відділенням металів-домішок: срібла, міді, свинцю. Здатність золота утворювати досить стійкий комплексний аніон $[\text{AuCl}_4]^-$ у тих умовах, коли неблагородні метали Ag^+ , Cu^+ , Pb^{2+} та ін. знаходяться у вигляді простих катіонів, забезпечує високу ефективність процесу.

При розчиненні золота в хлороводневій кислоті при високій густині струму ($25-50 \text{ A/дм}^2$) воно переходить в хлорид золота(III) з утворенням комплексної сполуки $\text{H}[\text{AuCl}_4]$. Синтез електроліту на основі золотохлористоводневої кислоти полягає в перенесенні іонів електроліту через селективні іонообмінні мембрани під дією постійного струму. Катіонообмінні мембрани містять іоногенні групи з постійним негативним зарядом, які пропускають тільки катіони, а іони $[\text{AuCl}_4]^-$, відштовхуються від мембрани з негативним зарядом і, таким чином, накопичуються в анодній камері.

Конструкція електролізера для електродіалізу приведена на фіг. 1. Електролізер виготовлений з оргскла і складається з корпусу - 1, титанових струмопідводів - 2 з контактним струмопідводом - 3, виготовленим з графіту спектральної чистоти (графіт реакторний МПС), аноду - 4 з рафінованого золота, анодного простору - 5, який містить електроліт 25-35 % хлороводневу кислоту. Електролізер забезпечений селективною катіонообмінною мембраною МК-40-7, що перешкоджає перенесенню часток шламу благородних металів, які утворюються на поверхні по мірі розчинення аноду, а також нерозчинних сполук AgCl . У камері - 8 накопичуються менш негативні, ніж золото метали: Ag^+ , Pb^{2+} , Cu^{2+} та ін. Вони знаходяться у вигляді простих катіонів, що пройшли через катіонообмінну мембрану - 7 і концентруються в електроліті - 9. Аніонообмінна мембрана - 10 містить іоногенні групи з постійним позитивним зарядом, внаслідок чого іони Ag^+ , Pb^{2+} , Cu^{2+} відштовхуються від її поверхні і не потрапляють у катодну камеру - 11, в якій знаходиться 25-35 % хлороводнева кислота і катод - 12 з платинованого титану. Отриманий електроліт золотохлористоводневої кислоти концентрацією 325 г/л через патрубков - 13 направляють в електролізер для рафінування золота, конструкція якого приведена на Фіг. 2.

Електролізер виготовлений з оргскла і складається з корпусу - 1, містить контактний струмопідвід з графіту високої чистоти - 2. Електричний струм до золота, що рафінується, підводиться за допомогою титанового стрижня - 3, ізольованого від розчину фторопластовим екраном. Переплавлене золото - 4, що підлягає рафінуванню поміщали на контактний

струмопідвід - 2, анодної камери - 5. Постійний струм позитивного заряду підключали до клеми - 6. Електролізер оснащений діафрагмою - 7 з хлорвінілової, або іншої кислотно-стійкої тканини, що перешкоджає катафоретичному перенесенню часток з поверхні золота, що рафінується. Перфоровану фольгу з чистого золота в якості катода - 8 розміщували в катодній камері - 9. Для розділення катодного і анодного простору використовували діафрагму - 10. В анодну камеру - 11 поміщали золотий електрод для рафінування - 12. Постійний струм позитивного заряду підключали до клеми - 13 титанового ізолюваного від розчину струмопідводу - 14. Процес рафінування проводили при щільності струму $25-50 \text{ А/дм}^2$, кінцева концентрація $[\text{AuCl}_4]^-$ в електроліті становила 325 г/л . Ефективне розчинення Au з утворенням золотохлористоводневої кислоти становить $98-100 \%$ при щільності струму $25-50 \text{ А / дм}^2$.

Приклади, що ілюструють заявлений спосіб наведено нижче.

Приклад 1. Електрохімічний синтез золотохлористоводневої кислоти проводили в трикамерному електролізері, розділеному за допомогою селективних катіонообмінних мембран. Катодний і анодні простори заповнювали електролітом на основі 25% хлористоводневої кислоти. Як вихідну сировину використовували золото у вигляді пресованого порошку або відлитих анодних пластин, що містять основного металу - золота від 95 до $99,9 \%$. Температура при електродіалізі і при анодному розчиненні золота становила 50°C . При більш низькій температурі на аноді відбувається виділення хлору, що різко знижує вихід за струмом основного продукту - іонів золота (III), а також веде до утворення сполуки Au (I). Збільшення густини струму прискорює розчинення золота і підвищує вихід золота за струмом. При анодній густині струму 25 А/дм^2 швидкість розчинення Au становить $61,25 \text{ г/ч-дм}$ при виході за струмом 99% . Катодна густина струму виділення золота становила 20 А/дм^2 . В результаті розчинення золота отримують розчини з концентрацією $91,9 \text{ г/л}$ по Au, або 234 г/л по кінцевому продукту $\text{H}[\text{AuCl}_4]$. Електрохімічним методом з використанням селективної мембрани отримано металеве золото на катоді у вигляді щільних компактних катодних осадів золотисто-жовтого кольору без потовщень на краях. Катодний вихід за струмом становив 98% . Осаджене золото вилучали і промивали $1,5 \%$ хлористоводневою кислотою, потім дистильованою водою. Отримане золото переплавляли під захисним шаром розплавлених солей $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Переплавлене золото піддавали мас-спектральному аналізу. Вміст домішок за даним аналізом становив, мас. %: срібла $1,1 \cdot 10^{-4}$, міді $1,3 \cdot 10^{-4}$, платини $2,5 \cdot 10^{-5}$, паладію $2,3 \cdot 10^{-5}$, родію $1,2 \cdot 10^{-5}$, осмію $1,1 \cdot 10^{-5}$, рутенію $1,3 \cdot 10^{-5}$. Сумарний вміст домішок складав $3,24 \cdot 10^{-4} \%$, а вміст основного металу-золота з урахуванням аналізованих домішок становив $99,99968 \%$.

Приклад 2. Умови та процеси, що протікають при електрохімічному синтезі золотохлористоводневої кислоти, аналогічні, наведеним у прикладі 1. Катодне і анодні простори заповнювали електролітом на основі 30% хлористоводневої кислоти. При анодній щільності струму 35 А/дм^2 і температурі 60°C швидкість розчинення Au становить $85,7 \text{ г/ч-дм}$ при виході за струмом 100% . В результаті розчинення золота отримують розчини з концентрацією 128 г/л по Au, або 270 г/л по кінцевому продукту $\text{H}[\text{AuCl}_4]$. Електролізом при анодній щільності струму 35 А/дм^2 і катодній густині струму 25 А / дм^2 з використанням селективної мембрани отримано металеве золото на катоді у вигляді гладких щільних компактних осадів золотисто-жовтого кольору без потовщень на краях. Осаджене золото вилучали і промивали 3% -ним аміачним розчином, $1,5 \%$ хлористоводневою кислотою і дистильованою водою. Золото переплавляли під захисним шаром розплавлених солей $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Переплавлене золото піддавали мас-спектральному аналізу. Вміст домішок за даним аналізом становив, мас. %: срібла $1,0 \cdot 10^{-4}$, міді $1,5 \cdot 10^{-4}$, платини $2,0 \cdot 10^{-5}$, паладію $2,1 \cdot 10^{-5}$, родію $1,1 \cdot 10^{-5}$, осмію $1,5 \cdot 10^{-5}$, рутенію $1,2 \cdot 10^{-5}$. Сумарний вміст домішок складав $1,29 \cdot 10^{-4} \%$, а вміст основного металу-золота з урахуванням аналізованих домішок становив $99,99998 \%$.

Приклад 3. Умови та процеси, що протікають при електрохімічному синтезі золотохлористоводневої кислоти, аналогічні, наведеним у прикладі 1. Катодне і анодні простори заповнювали електролітом на основі 35% хлористоводневої кислоти. При анодній щільності струму 50 А/дм^2 і температурі 70°C швидкість розчинення Au становить 122 г/ч-дм при виході за струмом 98% . В результаті розчинення золота отримують розчини з концентрацією 183 г / л по Au, або 327 г / л по кінцевому продукту $\text{H}[\text{AuCl}_4]$. Електролізом при анодній густині струму 50 А/дм^2 і катодній густині струму 30 А/дм^2 з використанням селективної мембрани отримано металеве золото на катоді у вигляді шорсткуватих, але щільних компактних осадів. Осаджене золото вилучали і промивали 5% - ним аміачним розчином, $2,5 \%$ хлористоводневою кислотою і дистильованою водою. Золото переплавляли під захисним шаром розплавлених солей $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Переплавлене золото піддавали мас-спектральному аналізу. Вміст домішок за даним аналізом становив, мас. %: срібла $1,2 \cdot 10^{-4}$, міді $1,3 \cdot 10^{-4}$, платини $2,2 \cdot 10^{-5}$, паладію $2,4 \cdot 10^{-5}$, родію $1,3 \cdot 10^{-5}$, осмію $1,2 \cdot 10^{-5}$, рутенію $1,4 \cdot 10^{-5}$. Сумарний вміст домішок складав

$3,35 \cdot 10^{-4} \%$, а вміст основного металу-золота з урахуванням аналізованих домішок становив 99,99967 %.

Таким чином, як видно з наведених прикладів, розроблений спосіб рафінування золота є високоефективним і екологічно чистим, тому що в процесі проведення електролізу не спостерігається виділення газів (оксидів азоту, хлору) в навколишнє середовище. Пропонований спосіб має по відношенню до найближчого аналогу [6] ряд переваг з наступними відмінними ознаками: підвищує чистоту золота, що рафінується, знижує витрати реагентів, спрощує процес приготування електроліту.

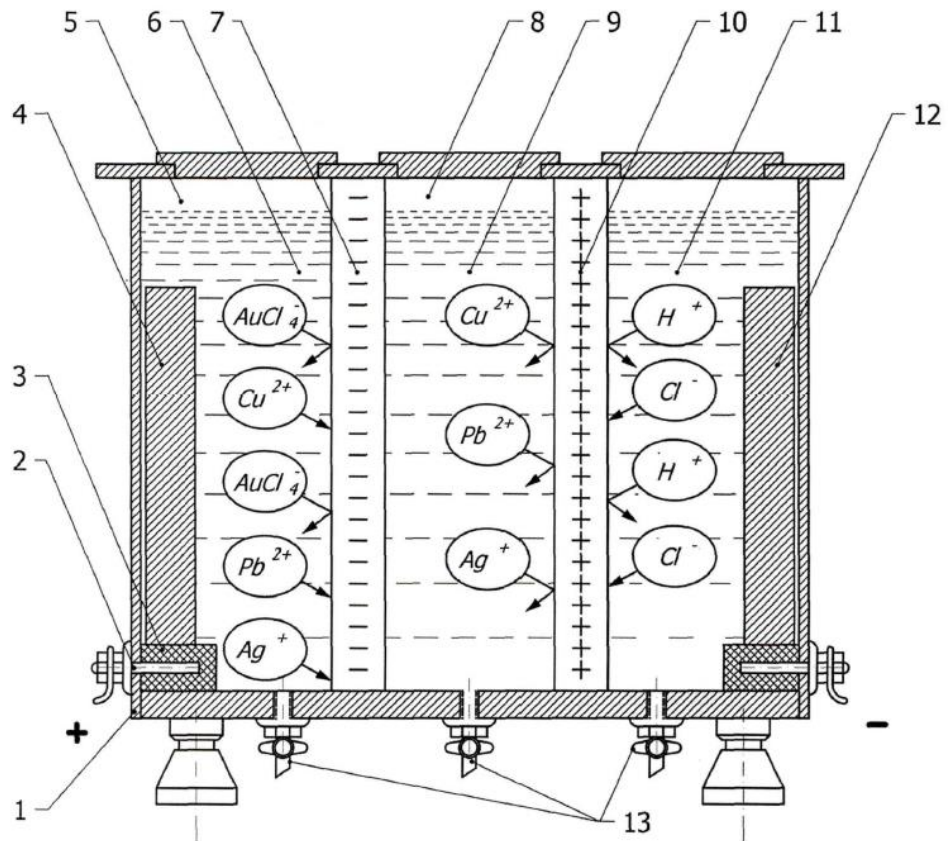
Технічний результат, який досягається корисною моделлю, полягає у виключенні агресивних реагентів, зниженні витрат реагентів, усуває малоефективні технологічні операції. Використання винаходу в промисловості і практиці, скоротить час приготування електроліту і знизить енерговитрати, підвищить якість золота, що рафінується, а також поліпшить екологічну ситуацію на підприємстві або в лабораторії.

Джерела інформації

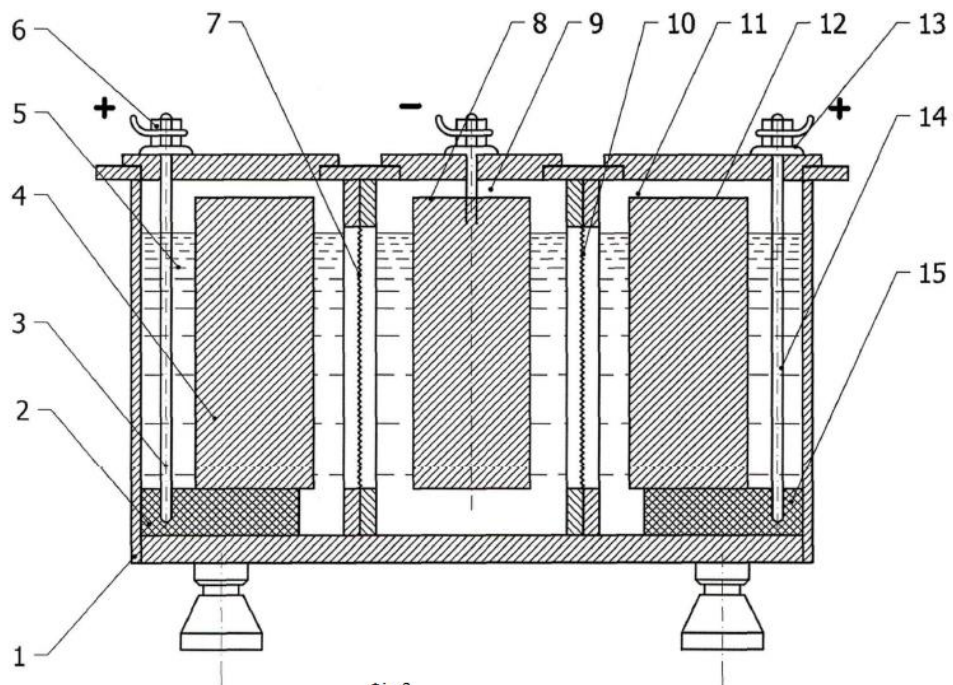
1. Стрижко Л.С. Металлургия золота и серебра М.: МИСиС, 2001 г.
2. Gimeo M.C. Some recent highlights in gold chemistry. Gold Bull. 2003. V. 36. №3. p. 83-92.
3. Вольдман Г.М., Зеликман А.Н. Теория гидрометаллургических процессов. Интермет Инжиниринг 2003 г.
4. Li Z. L., Wu T. H., Niu Z. J. In Situ Raman Spectroscopic studies on the current oscillations during gold electro dissolution in HCl solution Electrochem. Commun 2004. V.6, № 1, p. 44-48.
5. Карпукhin А.И. Кислотно-солевой аффинаж золота и серебра. Иркутск: Иргиредмет. 2003 г.
6. Кузиванов А.Ф. Совершенствование электрохимического аффинажа золота в царскородочном электролите // Цветные металлы 2009. № 6. с. 61-62.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

1. Спосіб отримання золота високої чистоти шляхом електрохімічного рафінування, що включає анодне розчинення чорного золота в галогеновмісному електроліті, який **відрізняється** тим, що розчинення проводять в трикамерному електролізері, розділеному селективними катіонообмінною і аніонообмінною мембранами в 25-35 % розчині хлористоводневої кислоти при анодній густині струму $25-50 \text{ А/дм}^2$, температурі $50-70^\circ\text{C}$ і до кінцевої концентрації золотохлористоводневої кислоти 234-327 г/л.
2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що золото високої чистоти отримують в трикамерному електролізері, розділеному селективними катіонообмінною і аніонообмінною мембранами із синтезованого розчину золотохлористоводневої кислоти при катодній густині струму $20-30 \text{ А/дм}^2$.



Фіг. 1



Фіг. 2

Комп'ютерна верстка А. Крижанівський

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601