

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 265 736**A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 87114714.6

(51)

Int. Cl. 4: **C22B 11/08**

(22)

Anmeldetag: 08.10.87

(30)

Priorität: 31.10.86 DE 3637082

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.05.88 Patentblatt 88/18

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
ES FR GB

(71)

Anmelder: **Degussa Aktiengesellschaft**
Weissfrauenstrasse 9
D-6000 Frankfurt am Main 1(DE)

(72)

Erfinder: **Knorre, Helmut, Dr.**
Ratleikstrasse 8c
D-6453 Seligenstadt(DE)
Erfinder: **Griffiths, Andrew, Dr.**
343 Windsor Terrace
Ridgewood, N.J. 07450(US)
Erfinder: **Lorösch, Jürgen, Dr.**
Pfarrer Sturmfels-Weg 5
D-6450 Hanau 7(DE)
Erfinder: **Fischer, Joachim**
Buchbergstrasse 3
D-6458 Rodenbach(DE)

(54)

Verfahren zur Laugung von Edelmetallen aus Erzen und Erzkonzentraten mit cyanidischen Lösungen unter Zusatz von Wasserstoffperoxid.

(57)

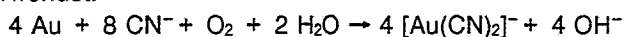
Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Laugung von Gold und/oder Silber aus Erzen oder Erzkonzentraten mit einer wässrigen alkalischen Cyanidlösung unter Zusatz von Wasserstoffperoxid.

Der technische Einsatz dieses Verfahrens scheiterte bisher an seiner Unwirtschaftlichkeit, d.h. der Verbrauch an H_2O_2 und NaCN war zu hoch. Erfindungsgemäß wurde gefunden, daß das Verfahren sehr wirtschaftlich gestaltet werden kann und Nachteile der konventionellen Laugungstechnik vermeidet, wenn man die Zugabe der wässrigen H_2O_2 -Lösung über die Konzentration des in der Lauglösung gelösten Sauerstoffs regelt, wobei die Lauglösung 2 bis 20 mg O_2 , bevorzugt 7 bis 13 mg O_2 , pro Liter enthält. Bevorzugt dosiert man 0,5 bis 5 gew.-%ige H_2O_2 -Lösungen.Das Verfahren ist anwendbar bei der Rührlaugung und Haufenlaugung, wobei die H_2O_2 -Dosierung über die O_2 -Konzentrationsmessung in einem Meßstrom geregelt wird. Bei geringem H_2O_2 - und NaCN-Verbrauch werden z.T. auch die Goldausbeute erhöht und die Laugungszeit verkürzt.**EP 0 265 736 A2**

Verfahren zur Laugung von Edelmetallen aus Erzen oder Erzkonzentraten mit cyanidischen Lösungen unter Zusatz von Wasserstoffperoxid.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Laugung von Edelmetallen, im wesentlichen von Gold und oder Silber, aus Erzen oder Erzkonzentraten mit einer wäßrigen alkalischen Cyanid-Lösung unter Zusatz von Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel.

Es ist bekannt, Edelmetalle mit einer cyanidischen Lösung zu laugen und dabei in lösliche Cyanokomplexe zu überführen. Da das Gold in den Erzen meistens in elementarer Form vorliegt, wird für die Auflösung ein Oxidationsmittel benötigt. Als solches wird in der Minentechnik in der Regel Luftsauerstoff verwendet.



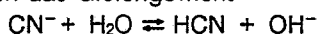
Zu diesem Zweck wird das feingemahlene Erz in Wasser aufgeschlämmt, durch Zusatz von Kalk ein pH-Wert von 9 - 12, vorzugsweise 10 - 11, eingestellt und eine wäßrige Cyanid-Lösung beigemischt. Der Erzpulp wird dann in einem oder mehreren kaskadenförmig angeordneten zylindrischen Rührgefäßen bis zu 48 Stunden bewegt und dabei mit Luft, die durch Düsen eingeleitet wird, begast.

Diese seit nahezu 100 Jahren praktizierte Rührlaugung hat jedoch einige Nachteile:

Die Oxidation des Edelmetalls durch gelösten Sauerstoff ist der geschwindigkeitsbestimmende Faktor bei der Auflösung desselben in cyanidischen Lösungen. Infolge der riesigen Ausmaße der heute verwendeten Laugungstanks (bis 3000 m³) sowie durch die Viskosität des Erzpulps wird oftmals keine ausreichende Durchmischung erzielt, so daß der durch den O₂-Partialdruck der Luft bedingte maximale Gehalt an gelöstem O₂ (8 - 9 ppm O₂ ist die Sättigungsgrenze) nicht erreicht wird (vgl. Beispiel 3a)

Durch das Begasen mit Luft wird immer eine mehr oder weniger große Menge HCN aus dem Erzpulp ausgetragen. Dadurch werden nicht nur der Cyanidbedarf erhöht, sondern auch die Sicherheit des Bedienungspersonals und die Umwelt beeinflußt.

Durch das in der Luft enthaltene Kohlendioxid wird der pH-Wert des Pulps abgesenkt. Dadurch verschiebt sich das Gleichgewicht



in Richtung der freien Blausäure. Das hat zur Folge, daß der Kalkverbrauch steigt bzw. mehr Blausäure mit der Luft ausgetragen wird. Außerdem entsteht Calciumcarbonat, das zu unerwünschten Ablagerungen an den Gefäßwandungen, Rohrleitungen und insbesondere an der Aktivkohle führt, die oftmals in der zweiten Verfahrensstufe für die Goldabtrennung verwendet wird. Die Folgen solcher Ablagerungen an der Kohle sind Betriebsstörungen und Edelmetallverluste.

Durch die Begasung mit Luft kann Kompressorenöl in die Laugungstanks gelangen. Daraus resultiert eine Verschmierung der Oberfläche der Aktivkohle, die im CIP-Prozeß eingesetzt wird. Betriebsstörungen und Edelmetallverluste sind wiederum die Folge.

Die Betriebskosten der Kompressoren sind wegen des hydrostatischen Drucks eine Funktion der Tankhöhe. Heute verwendete Laugungstanks mit bis zu 20 m Höhe bringen daher erhöhte Kosten mit sich.

Neben der Rührlaugung wird außerdem die sogenannte Haufenlaugung (heap leaching) verwendet, um Edelmetalle mit einer cyanidischen Lösung zu laugen. Dazu werden große Erzhaufen (im allgemeinen 3 bis 10 m hoch) mit einer wäßrigen cyanidischen Lauglösung von pH 8 bis 13 besprüht. Die unten austretende erzfreie Laugungslösung wird im Kreis geführt, wobei kontinuierlich ein Teil der Lauge zur Edelmetallabtrennung ausgeschleust und durch frische Lauge ersetzt wird.

Ein gravierender Nachteil dieser Haufenlaugung ist, daß der im Erzhaufen zur Oxidation des Edelmetalls benötigte Luftsauerstoff durch die Laugungslösung in den Erzhaufen eingebracht werden muß. Da die Konzentration an gelöstem Sauerstoff in der Laugungslösung im Erzhaufen von oben nach unten stark abnimmt, erfolgt vor allem in den unteren Regionen nur eine unvollständige Laugung. Diese Tatsache ist für die meist sehr niedrige Goldausbeute - 40 bis 60 % des im Erz vorhandenen Goldes - bei Haufenlaugungen verantwortlich.

Angesichts dieser Probleme wurden in der Vergangenheit bereits verschiedene Versuche unternommen, anstelle von Luftsauerstoff andere Oxidationsmittel bei der Gold-Laugung einzusetzen, beispielsweise Permanganate, Persulfate, Peroxide, Ozon, Chromate und Dichromate, Ferricyanide, Bromcyan und Bromchlorid sowie Wasserstoffperoxid. Die aufgeführten Oxidationsmittel sind zwar in der Lage, die Auflösengeschwindigkeit des Goldes im Vergleich zur Anwendung von Luftsauerstoff zu erhöhen, konnten jedoch bis heute Luftsauerstoff nicht ersetzen, weil ein wirtschaftlicher Einsatz nicht zu gewährleisten war. Außerdem sind einige der genannten Oxidationsmittel und/oder daraus resultierende Reaktionsprodukte hoch toxisch, so daß ein Einsatz dieser Verbindungen wegen einer möglichen Umweltbelastung bzw. erforderlichen Maßnahmen zur Vermeidung derselben nicht näher in Betracht gezogen werden konnten.

Wasserstoffperoxid, ebenfalls schon als Sauerstofflieferant bzw. Oxidationsmittel untersucht, ist von der Umweltproblematik aus gesehen das am besten geeignete Oxidationsmittel zum Ersatz des Luftsauerstoffs, da beim H_2O_2 -Zerfall nur Wasser und Sauerstoff, aber keine toxischen Produkte, entstehen. Der großtechnische Einsatz von H_2O_2 scheiterte aber bislang sowohl an der ungenügenden Effizienz als auch an der Wirtschaftlichkeit. Letztere kann u.a. dadurch beeinträchtigt werden, daß H_2O_2 unter bestimmten Bedingungen auch das Cyanid zu oxidieren vermag und somit ein zu hoher Verbrauch an H_2O_2 als auch Cyanid resultiert. Ein weiteres Problem bestand auch darin, daß H_2O_2 durch eine Passivierung der Goldoberfläche den Auflösungsvorgang hemmen kann.

Die US-PS 3,826,723 lehrt ein Verfahren zur Cyanidlaugung von Gold und/oder Silber unter Zusatz von Wasserstoffperoxid, wobei dieses als stabilisiertes H_2O_2 , bevorzugt als 50 %ige Lösung, in einer solchen Menge zugesetzt wird, welche 0,3 bis 15 g H_2O_2 pro Liter Laugungslösung entspricht - errechnet aus den Angaben der Zeilen 51 bis 55 auf Spalte 2 der zitierten US-Patentschrift und 1,2 g/ml für die Dichte des 50 gew.-%igen H_2O_2 . Gemäß dem einzigen Beispiel wurde Gold aus einem Erz in kürzerer Zeit mit höherer Ausbeute gelaugt, wobei die Lauge pro Liter 60 g NaCN und 5 ml stabilisiertes 50 %iges H_2O_2 enthielt, als dies bei der konventionellen Laugung mit Luftsauerstoff als Oxidationsmittel möglich war. Derart hohe Cyanidkonzentrationen - gemäß US-PS 1 bis 800 g NaCN/l Lauge - stellen aber die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens völlig infrage, weil nach der Laugung und Abtrennung des Goldes die dabei erhaltene, immer noch an Cyanid reiche Lauge, zum Beispiel unter Verwendung von H_2O_2 , entgiftet werden muß. Eine Recyclierung der Lauge ist praktisch nicht möglich, weil Störungen in der Laugung durch Anreicherung anderer Metalle nicht mehr auszuschließen wären.

In Anlehnung an das Verfahren der US-PS 3,826,723 wurden Vergleichsversuche durchgeführt, wobei ein Gold-Erz gelaugt wurde, und die Laugungslösung Natriumcyanid in einer Konzentration enthielt, wie sie sich bei dem Standardverfahren mit Luftbegasung als geeignet erwies: Aus Vergleichsbeispiel 1 folgt, daß die Goldausbeute weit unterhalb dem nach dem Standardverfahren erhaltenen Wert bleibt, wenn die Lauge zu Beginn 0,033 Gew.-% Natriumcyanid und 0,023 Gew.-% Wasserstoffperoxid, zugesetzt als 35 gew.-%iges wäßriges H_2O_2 , enthält. Unter diesen Bedingungen war somit eine wirtschaftliche Laugung nicht möglich.

E.L. Day (Canadian Mining Journal, August 1967, Seiten 55 - 60) untersuchte ein Modellsystem zur Auflösung einer Goldfolie in NaCN und H_2O_2 enthaltenden Laugen. Hiernach ist der Verlauf der Auflösengeschwindigkeit in Abhängigkeit von der NaCN- und H_2O_2 -Konzentration der Lauge uneinheitlich. Die maximale Auflösengeschwindigkeit lag bei einer Lauge mit 0,025 % NaCN und etwa 0,02 % H_2O_2 . Dieses Modell berücksichtigt allerdings nur die Auflösengeschwindigkeit einer Goldfolie innerhalb der ersten 5 bis 30 Minuten: es erlaubt jedoch keine Rückschlüsse auf die Goldausbeute, den Bedarf an Natriumcyanid und Wasserstoffperoxid sowie die Auflösengeschwindigkeit von Gold aus Gold-Erzen. Obgleich bei dem durchgeführten Vergleichsbeispiel, wie oben dargelegt, eine Lauge eingesetzt wurde, deren Cyanid- und H_2O_2 -Konzentration im optimalen Bereich des Modellsystems lag, erwies sich das Verfahren als nicht wirtschaftlich durchführbar.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, das bekannte Verfahren zum Laugen von Edelmetallen unter Zusatz von Wasserstoffperoxid so zu verbessern, daß dieses wirtschaftlicher durchgeführt werden kann. Insbesondere sollte bei möglichst niedrigem Verbrauch an H_2O_2 auch kein gegenüber der konventionellen Laugungstechnik mit Luftbegasung höherer Natriumcyanid-Verbrauch verursacht werden.

Das verbesserte Verfahren sollte darüber hinaus auch im großtechnischen Maßstab sicher gesteuert werden können und die Nachteile der konventionellen Technik vermeiden.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Laugung von Gold und/oder Silber aus Erzen oder Erzkonzentraten unter Verwendung einer wäßrigen cyanidischen Laugungslösung mit einem pH-Wert von 8 bis 13 unter Zusatz einer wäßrigen H_2O_2 -Lösung, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Zugabe der wäßrigen H_2O_2 -Lösung über die Konzentration des in der Laugungslösung gelösten Sauerstoffs geregelt wird und in der Laugungslösung ein Sauerstoffgehalt von 2 bis 20 mg/l eingestellt wird. Die Unteransprüche 2 bis 9 sind Ausbildungen dieses Verfahrens.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß der Einsatz von Wasserstoffperoxid zur Erzlaugung wirtschaftlich gestaltet werden kann, wenn man die H_2O_2 -Zugabe in Abhängigkeit von der O_2 -Konzentration in der Laugungslösung regelt. Die O_2 -Konzentration soll hierbei 2 bis 20 mg O_2 und bevorzugt 7 bis 13 mg O_2 pro Liter Laugungslösung betragen. Der in der Laugungslösung enthaltene gelöste Sauerstoff resultiert aus der Zersetzung des zugegebenen H_2O_2 , kann teilweise aber auch durch Aufnahme von Luftsauerstoff in die Laugungslösung gelangen, beispielsweise bei der Herstellung eines Erzpulps, bei der intensiven Umwälzung desselben bei der Laugung, oder im Falle der Haufenlaugung beim Versprühen der Laugungslösung. Im

Fälle der Rührlaugung eines Erzpulps wird unter der Laugungslösung die wäßrige Phase des Erzpulps verstanden. Die zur Regelung der H_2O_2 -Zugabe meßtechnisch zu erfassende O_2 -Konzentration hängt davon ab, wie rasch sich das zugesetzte H_2O_2 zersetzt und wie rasch der aus H_2O_2 gebildete und gegebenenfalls anderweitig eingebrachte gelöste Sauerstoff verbraucht wird.

- 5 Im Prinzip kann man zur Einstellung und Aufrechterhaltung der gewünschten O_2 -Konzentration verdünnte oder konzentrierte, z.B. 35 - 70 gew.-%ige, wäßrige H_2O_2 -Lösungen verwenden. Überraschenderweise wurde aber gefunden, daß die Laugung besonders wirtschaftlich, das heißt mit geringem Verbrauch an H_2O_2 und NaCN , durchgeführt werden kann, wenn man das H_2O_2 in Form einer verdünnten wäßrigen Lösung zudosiert. H_2O_2 -Konzentrationen von 0,5 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 2
10 Gew.-%, sind besonders geeignet. Obwohl bei der Verdünnung des H_2O_2 auch die üblicherweise eingesetzten Stabilisatoren mitverdünnt werden, wird der Zerfall des H_2O_2 in Gegenwart des zu laugenden Erzes überraschenderweise nicht beschleunigt, sondern sogar verlangsamt. Dadurch ist bei der Rührlaugung eine gute Verteilung des H_2O_2 im Pulp möglich, ohne daß es zu Verlusten an Aktivsauerstoff kommt. Bei erfindungsgemäßer Durchführung der Laugung gemäß Beispiel 2 sinkt der H_2O_2 -Verbrauch bei praktisch
15 unveränderter Goldausbeute auf ein Zehntel ab, wenn man anstelle einer H_2O_2 -Lösung mit 35 Gew.-% eine solche mit 1 Gew.-% dosiert.

- Bei Verwendung konzentrierter H_2O_2 -Lösungen besteht, wie oben gezeigt, die Gefahr der Oxidation des Natriumcyanids, wodurch sowohl ein höherer H_2O_2 -als auch NaCN -Verbrauch resultieren. Offensichtlich kommt es darauf an, daß die H_2O_2 -Konzentration in der Laugungslösung auch vorübergehend und in lokalen
20 Bereichen niedrig gehalten wird. Bei einer Haufenlaugung bereitet die Dosierung einer höher konzentrierten H_2O_2 -Lösung in die erzfreie Laugungslösung im allgemeinen keine großen Probleme, da die Durchmischung und Einstellung einer niedrigen H_2O_2 -Konzentration in der Laugungslösung ausreichend rasch erfolgen. Die homogene Durchmischung einer höher konzentrierten H_2O_2 -Lösung mit einem gegebenenfalls hochviskosen Erzpulp erfordert dagegen eine längere Zeit, und Verluste an H_2O_2 und NaCN sind nicht mehr auszu-
25 schließen. Eine H_2O_2 -Konzentration in der Laugungslösung von 0,05 Gew.-% sollte in der Regel nicht überschritten werden; bevorzugt hält man die H_2O_2 -Konzentration während der Laugung unter 0,03 Gew.-%, besonders bevorzugt unter 0,02 Gew.-%. Im allgemeinen wird die H_2O_2 -Konzentration in der Laugungslösung unter 0,03 Gew.-% liegen, wenn man die H_2O_2 -Zugabe über die O_2 -Konzentration - 2 - 20 mg O_2 /l - regelt und innerhalb der Laugungslösung bzw. des Erzpulps kein nennenswertes H_2O_2 -Konzentrations-
30 gefälle vorhanden ist. Der Fachmann wird in Vorversuchen zur Kontrolle die H_2O_2 -Konzentration in der Laugungslösung bestimmen und für die Laugung die H_2O_2 -Konzentration wählen, welche im konkreten Anwendungsfall die günstigste Wirtschaftlichkeit ergibt.

- Die Gold-Auflösegeschwindigkeit bei Verwendung verdünnter H_2O_2 -Lösungen übersteigt zumindest in der Anfangsphase der Laugung diejenige der konventionellen Laugung mit Luftbegasung. In Abhängigkeit
35 vom infrage stehenden Golderz wird bei beiden Verfahren etwa die gleiche maximale Goldausbeute erzielt, wobei die dazu erforderliche Laugungszeit bei dem erfindungsgemäßen Verfahren gegebenenfalls erheblich geringer ist - vgl. Beispiele 1b und 3a mit 2 und 3b.

- Bevorzugt hält man die O_2 -Konzentrationen in der wäßrigen Phase des Erzpulps während der Laugung im Bereich verfahrens- und steuerungsbedingter Schwankungen konstant. Die O_2 -Konzentration soll dabei im
40 Bereich von 2 bis 20 mg, bevorzugt von 5 bis 15 mg und ganz besonders bevorzugt von 7 bis 13 mg O_2 pro l der wäßrigen Phase liegen. Die steuerungsbedingten Schwankungen können beispielsweise eine Folge der Trägheit der O_2 -Konzentrationsmessung mittels einer O_2 -Elektrode sein; verfahrensbedingte Schwankungen sind u.a. die Folge von in großen Rührwerksbehältern auftretenden Konzentrationsunterschieden.

- 45 Die Zugabe der H_2O_2 -Lösung wird in Abhängigkeit von der O_2 -Konzentration gesteuert. Meß- und regeltechnisch läßt sich dies vorteilhaft unter Verwendung einer Sauerstoff-Elektrodenkette bewerkstelligen.

- Im Prinzip kann man vor, während oder nach der Laugung unter Zusatz von H_2O_2 die Laugung in Gegenwart von in der Laugungslösung gelöstem Luftsauerstoff durchführen. Bei der Kombination des erfindungsgemäßen Verfahrens mit den konventionellen Laugungsverfahren mit Luftbegasung wird jedoch
50 bevorzugt, den während der ersten Phase der Laugung erforderlichen erhöhten Bedarf an Aktivsauerstoff durch erfindungsgemäße Wasserstoffperoxid-Dosierung zu decken und erst in der zweiten Phase mit Luft zu begasen.

- Die Zugabe der H_2O_2 -Lösung in Abhängigkeit von der Konzentration an in der wäßrigen Phase des Erzpulps gelöstem Sauerstoff läßt sich nicht mehr mit befriedigender Genauigkeit kontinuierlich regeln,
55 wenn man die O_2 -Konzentrationsmessung im, in der Regel sehr großen, Laugungsbehälter vornimmt. Gründe hierfür sind unter anderem die zu lange Vermischungszeit des H_2O_2 mit dem Erzpulp und daraus

sich ergebende Konzentrationsunterschiede sowie bei Verwendung einer Sauerstoff-Elektrodenkette deren lange Ansprechzeit: eine zu langsame H_2O_2 -Zugabe verlängert gegebenenfalls die Laugungsdauer, ein Überschuß an H_2O_2 beeinträchtigt jedoch wegen der dann möglichen Oxidation des Cyanids die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens.

5 Eine wirtschaftliche Zudosierung der H_2O_2 -Lösung, welche in kontinuierlichen und diskontinuierlichen Laugungsverfahren anwendbar ist, besteht erfindungsgemäß darin, daß man vom Hauptstrom der erzfreien oder zu laugende Erze enthaltenden Laugungslösung einen im Vergleich zum Hauptstrom sehr kleinen Meßstrom abzweigt, diesem Meßstrom, gesteuert über den gewünschten Wert der im Meßstrom gemessenen O_2 -Konzentration, unter Einhaltung eines konstanten pH-Wertes zwischen 8 und 13 wäßrige H_2O_2 -Lösung zudosiert und parallel hierzu dem Hauptstrom mengenproportional eine wäßrige H_2O_2 -Lösung
10 zugibt. Im allgemeinen wird man dem Meßstrom und dem Hauptstrom eine H_2O_2 -Lösung gleicher Konzentration zudosieren. Zur genauen Bestimmung der O_2 -Konzentration mißt man den pH-Wert im Meßstrom und hält ihn durch Zugabe von im allgemeinen einer Lauge, z.B. Natronlauge, konstant; im Bedarfsfall wird man auch über diese pH-Messung im Meßstrom die pH-Einstellung /-Konstanthaltung im Hauptstrom des
15 Erzpulps bzw. der erzfreien Laugungslösung regeln.

Gemäß einer weiteren besonders vorteilhaften Ausführungsform der Steuerung der H_2O_2 -Zugabe über die Messung der O_2 -Konzentration in einem Meßstrom dosiert man in den Meßstrom kontinuierlich eine verdünnte wäßrige Mangan(II)-Salzlösung - beispielsweise Mangansulfat - in einer solchen Menge, daß die O_2 -Konzentrationsmessung in Gegenwart von 0,1 - 50 mg, bevorzugt 0,5 - 10 mg Manganionen pro l der
20 wäßrigen Phase des Meßstroms erfolgt. Diese Zugabe von Mn-Ionen beschleunigt den Zerfall des H_2O_2 und ermöglicht somit eine für eine sichere Steuerung erforderliche rasche Erfassung der aus der H_2O_2 -Zugabe verfügbaren O_2 -Konzentration. Anstelle von Mn-Ionen können auch andere die H_2O_2 -Zersetzung katalysierende Metallverbindungen verwendet werden. Auf diese Weise ist es bei Verwendung einer O_2 -Elektrodenkette möglich, die Verzögerung bei der Anzeige auf unter eine Minute zu verkürzen.

25 Bei dieser Ausführungsform muß die O_2 -Konzentration im Meßstrom nicht identisch mit derjenigen im Hauptstrom sein. Vielmehr gibt die durch katalytisch beschleunigte H_2O_2 -Zersetzung resultierende O_2 -Konzentration die verfügbare Menge Aktivsauerstoff an.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist beispielsweise bei der Haufenlaugung und Rührlaugung anwendbar. Im Falle der Haufenlaugung wird man die O_2 -Konzentration in der Lauge vor Durchrieseln des
30 Erzhaufens durch erfindungsgemäß gesteuerte H_2O_2 -Zugabe zur Lauge einstellen, wobei dies auch in einem Meßstrom erfolgen kann. Durch die langsame Zersetzung des in sehr niedriger Konzentration in der Laugungslösung enthaltenen H_2O_2 ist es möglich, bei der Haufenlaugung den O_2 -Gehalt der Laugungslösung auch in den unteren Regionen des Erzhaufens auf einem wirksamen O_2 -Konzentrationsniveau zu halten und damit den Laugungsprozeß zu beschleunigen und die Edelmetallausbeute zu erhöhen.

35 Anhand der schematischen Darstellung (Abb. 1) wird eine besonders vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung am Beispiel einer Rührlaugung näher erläutert:

Die Anlage enthält den Erzpulp aufnehmenden Laugungstank (1), eine im Vergleich zu diesem sehr kleine Meßzelle (2), eine Mischeinrichtung (3) zur Herstellung und Aufnahme der verdünnten, z.B. 1 - 2 gew.-%igen, H_2O_2 -Lösung aus z.B. 70 %igem H_2O_2 (16) und Wasser (17), je einen Vorratsbehälter für die
40 Mn(II)-salz-Lösung (4) und Lauge (18) (z.B. Natronlauge), eine pH-Meßeinrichtung (5), je eine Dosierpumpe (6) bzw. (7) für die Zugabe einer wäßrigen Lauge zur Meßzelle bzw. zum Laugungstank, eine Steuereinheit (8) zur Regelung der Laugedosierung, eine O_2 -Elektrode mit Meßeinrichtung (9), je eine Dosierpumpe (10) bzw. (11) für die H_2O_2 -Zugabe zur Meßzelle bzw. zum Laugungstank, eine Steuereinheit (12) zur Steuerung der H_2O_2 -Dosierung, Leitungen zum Zuführen (13) des frischen und Abführen (14) des gelaugten Erzpulps, die Meßstromzu-(15) und -ableitung (15a).

45 Zur erfindungsgemäßen kontinuierlichen Durchführung der Rührlaugung zweigt man kontinuierlich einen Meßstrom aus dem Laugungstank (1) ab und führt diesen der Meßzelle (2) über Leitung 15 zu. Durch die beispielsweise als Rührgefäß ausgebildete Meßzelle strömt kontinuierlich ein Erzpulp - Meßstrom - z.B. 100 l/Std. - und über Leitung (15a) zurück in den Tank (1). Die pH-Meßeinrichtung (5) steuert über die Einheit
50 (8) eine Membrandosierpumpe (6) zur Laugedosierung an; der pH-Wert wird auf einem konstanten Wert zwischen 9 und 12 gehalten; die Pulsfrequenz der Dosierpumpe (6) wird, soweit erforderlich, über einen Frequenzwandler in einen Signalstrom umgewandelt und zur mengenproportionalen Laugedosierung mittels Dosierpumpe (7) genutzt. Aus Behälter (4) dosiert man kontinuierlich eine Mn(II)-Salzlösung - vorzugsweise mit einer Konzentration von 50 - 100 mg Mn^{2+} /l Lösung mit einem Durchsatz von etwa 1 l/Std. - in den
55 Meßstrom, wobei die Dosierstelle am besten am Eingang der Meßzelle angeordnet ist. Die Dosierung der verdünnten H_2O_2 -Lösung regelt man über eine Sauerstoff-Elektrodenkette (9), die über die Steuereinheit mit einem Meßwertumformer (12) eine Membranpumpe (10) ansteuert. Der Sollwert der O_2 -Konzentration, er liegt vorzugsweise im Bereich 7 bis 13 mg O_2 /l der wäßrigen Phase, wird im Meßwertumformer (in 12)

gespeichert. Die Pulsfrequenz der Dosierpumpe (10) wird über einen Frequenzwandler (in 12) in einen Signalstrom umgewandelt, welcher unter Verwertung der durch (1) bzw. (2) fließenden Erzpulpmengen die Dosierpumpe (11) zur Zugabe der H_2O_2 -Lösung zum Laugungstank (1) ansteuert. Die H_2O_2 -Dosierstelle in (1) befindet sich an einer Stelle, welche eine schnelle Einmischung (hohe Turbulenz) gewährleistet.

- 5 Die vorteilhafte Ausführungsform gemäß Abb. 1 kann in leicht abgeänderter Form auch zur Haufenlaugung genutzt werden, wobei in diesem Falle (1) ein die kontinuierlich umgepumpte Laugungslösung enthaltender Behälter ist und (13) den Eintritt der sauerstoffarmen und (14) den Austritt der an H_2O_2 angereicherten Laugungslösung, mit welcher der Erzhaufen besprüht wird, darstellen. Der Meßstrom ist erzfrei.
- 10 Das erfindungsgemäße Verfahren ist, wie gezeigt wurde und aus den Beispielen folgt, gegenüber dem bisher bekannten Verfahren unter Zusatz von H_2O_2 wesentlich wirtschaftlicher durchführbar, es ist flexibel in der Anwendung und sicher steuerbar. Gegenüber der konventionellen Laugungstechnik mit Luftbegasung ist vorteilhaft, daß keine NaCN-Verluste auftreten, die Betriebskosten für die Luftbegasung entfallen können und bei gleicher Goldausbeute die Laugungsdauer zum Teil wesentlich kürzer ist, was zu einer besseren
- 15 Anlagenauslastung führen kann. Gegenüber der konventionellen Haufenlaugung macht der erfindungsgemäße Einsatz von H_2O_2 eine Steigerung der Goldausbeute und Verkürzung der Laugungsdauer möglich. Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich besonders vorteilhaft bei den in der Minen-Industrie eingesetzten kontinuierlichen Laugungsverfahren einsetzen.

20

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

a) Laugung mit einmaliger Dosierung von H_2O_2 .

- 25 Das porphyrische Golderz stammte aus Südostasien und enthielt 6,2 ppm Au, 8 ppm Ag, 840 ppm Cu und 17300 ppm Fe. Das Erz hatte eine Mahlfeinheit unter 400 μm .
In einem mit Rührer ausgestatteten 2 l-Becherglas wurde ein Erzpulp mit 40 % Feststoffgehalt hergestellt; der auf die wäßrige Phase bezogene Gehalt an NaCN betrug 0,033 Gew.-%, der mit CaO eingestellte pH-Wert 11,0. H_2O_2 wurde als 35 gew.-%ige Lösung unter gutem Rühren des Pulps, (300 U/Min), ohne jedoch
- 30 Luft unterzumischen, einmalig in einer solchen Menge zugegeben, welche einer H_2O_2 -Konzentration in der wäßrigen Phase des Pulps von 0,023 entsprach. Nach 24 Stunden betrug die Goldausbeute 46 % der Theorie.

- 35 b) Laugung mit Luft als Oxidationsmittel.

In der vorstehend beschriebenen Apparatur wurde der gleiche Erzpulp mit einer NaCN-Konzentration von 0,033 Gew.-%, bezogen auf die wäßrige Phase, bei pH 11 gelaugt. Es wurde mit 20 l Luft pro kg Pulp und Stunde durch eine Gasverteilungsplatte begast. Nach 1 Stunde betrug die Goldausbeute 20 %, nach 4

40 Stunden 45 % und nach 24 Stunden 93 %.

Beispiel 2

- 45 Laugung mit erfindungsgemäßer Dosierung von H_2O_2 , Golderz aus Südostasien; Erzpulp mit 40 Gew.-% Feststoffgehalt.

Die Laugung erfolgte in einen mit Propellerrührer (300 U/Min) versehenen 2 l-Becherglas. Zur Steuerung der Laugung wurde der pH-Wert über eine pH-Einstab-Meßkette gemessen, und mittels eines Reglers (Dulcometer CFG Typ PHS 014) wurde eine Membran-Dosierpumpe gesteuert, die Natronlauge (20 g NaOH/l) zudosierte und den pH-Wert auf 11,0 konstant hielt. Die Konzentration an gelöstem Sauerstoff wurde über eine Sauerstoff-Elektrodenkette mit zugehöriger Meßeinrichtung (O_2 -Elektrode WTW EO 190-1,5, O_2 -Meßgerät WTW OX 191) verfolgt, und mittels eines Reglers (Dulcometer CFG Typ RHS 2000) wurde eine Membran-Dosierpumpe gesteuert, welche H_2O_2 dosierte. Als Sollwert wurde ein Wert von 12 mg

50 O_2/l der wäßrigen Phase vorgegeben. Auf Grund der langsamen Ansprechzeit der Elektrode schwankte die O_2 -Konzentration zwischen 10,5 und 13,5 mg O_2/l , obwohl eine möglichst geringe Steilheit bei der Annäherung an den Sollwert verwendet wurde.

Gelaugt wurde das gleiche Erz wie in Beispiel 1, die NaCN-Konzentration der Lauge betrug zu Beginn wieder 0,033 Gew.-%, der pH-Wert wurde mittels Natronlauge auf einen konstanten Wert von 11,0 gehalten. Die Laugungszeit betrug wieder 24 Stunden. Wasserstoffperoxid wurde in verschiedenen Konzentrationen, nämlich 1 Gew.-%, 3,5 Gew.-% und 35 Gew.-%, während der Laugungen zudosiert, wobei die Konzentration an gelöstem O₂ auf 12 mg/l geregelt wurde. Die Ergebnisse folgen aus der Tabelle:

10	Zudosierte H ₂ O ₂ -Konzentration (Gew.-%)	Verbrauch an H ₂ O ₂ 35 Gew.-% pro kg ² Erz (ml/kg)
15	35 3,5 1,5	21,2 5,0 1,9

- 20 Die Goldausbeute ist bei allen untersuchten H₂O₂-Konzentrationen um 90 %.
Die Auflösung des Goldes erfolgte in der ersten Phase der Laugung rascher als bei der konventionellen Technik mit Luftbegasung.
Steuerungsbedingt schwankte die O₂-Konzentration periodisch, wobei mit abnehmender H₂O₂-Konzentration die Dosierperiode länger, die Schwankungen um den Sollwert aber geringer wurden, so daß eine bessere
25 Regelung möglich war.

Beispiel 3

- 30 Laugung eines Golderzes aus Südafrika - Vergleich der konventionellen Technik mit Luftbegasung a) mit dem erfindungsgemäßen Verfahren mit H₂O₂ als Oxidationsmittel (b):

a) Der Erzpulp mit 63 Gew.-% Feststoff, einem mit CaO eingestellten pH-Wert von 11,3 und einer NaCN-Anfangskonzentration von 0,06 Gew.-%, bezogen auf die wäßrige Phase, erwies sich bei der
35 konventionellen Laugung mit Luftbegasung als "Sauerstoff abstoßend", jedoch nicht als "Sauerstoff-Fresser", da der Gesamtverbrauch an Aktivsauerstoff niedrig war. Durch kräftige Durchgasung mit Luft konnte in der Laborapparatur der Sauerstoffgehalt des Pulps nur bis auf 4,3 mg O₂ pro l der wäßrigen Phase gesteigert werden; der Maximalgehalt wurde nach 1 Stunde erreicht.

Bei einer Begasung mit Luft (20 l/Std. und Kg Pulp) betrug die Goldausbeute nach 4 Stunden 84 %, nach 24 Stunden 89 %; der NaCN-Verbrauch 0,30 kg/t Erz.

40 b) In der in Beispiel 2 beschriebenen Apparatur wurde unter erfindungsgemäßer Zugabe von 0,5 bis 5 gew.-%iger Wasserstoffperoxid-Lösung gelaugt; der NaCN-Gehalt betrug 0,06 Gew.-%, bezogen auf die wäßrige Phase; der pH-Wert wurde mit CaO auf 11,2 eingestellt und durch geregelte Zugabe von 0,5 n NaOH konstant gehalten; Feststoffgehalt ca. 60 %; O₂-Konzentration (Sollwert) 12 mg O₂/l der wäßrigen
45 Phase; Laugungsdauer 24 Stunden.

50

55

	H ₂ O ₂ -Konzentration (Gew.-%)	Goldausbeute (%) nach 4 Stunden	NaCN-Verbrauch (Kg/t Erz) nach 24 Stunden	H ₂ O ₂ -Verbrauch ber. l 1 gew.- %ig pro t Erz und Tag
5	0,5	91	0,27	61
	1,0	92	0,33	40
10	2,0	90	0,30	127
	5,0	90	0,31	156

15 Der Sollwert der Sauerstoffkonzentration wurde bei Einsatz von 1 gew.-%igem H₂O₂ nach 14 Minuten erreicht; die maximale Goldausbeute von 90 bis 92 % wurde bereits nach 4 Stunden erhalten, und zwar unabhängig von der eingesetzten H₂O₂-Konzentration.

Das Beispiel 3 zeigt die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens deutlich:

Es ist möglich, im Pulp ein höheres O₂-Niveau einzustellen und dieses rascher zu erreichen; die H₂O₂-
 20 Dosierung kann sicher gesteuert werden, woraus ein minimaler und damit wirtschaftlicher Oxidationsmittel-
 verbrauch resultiert; die Goldausbeute und NaCN-Verbrauch sind bei beiden Verfahren vergleichbar, gegebenenfalls etwas höhere Goldausbeute bei Oxidation mit H₂O₂; reduzierte Laugungszeiten ermöglichen einen größeren Erzdurchsatz und bessere Auslastung der Anlagen-Kapazität.

25

Ansprüche

1.) Verfahren zur Laugung von Gold und/oder Silber aus Erzen oder Erzkonzentraten unter Verwendung einer wäßrigen cyanidischen Laugungslösung mit einem pH-Wert von 8 bis 13 unter Zusatz einer wäßrigen
 30 H₂O₂-Lösung, dadurch gekennzeichnet, daß die Zugabe der wäßrigen H₂O₂-Lösung über die Konzentration des in der Laugungslösung gelösten Sauerstoffes geregelt wird und in der Laugungslösung ein Sauerstoffgehalt von 2 bis 20 mg/l eingestellt wird.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Laugungslösung eine Sauerstoffkonzentration von 7 bis 13 mg/l eingestellt wird.

3.) Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Wasserstoffperoxid in Form einer wäßrigen Lösung mit 0,5 bis 5 Gew.-% H₂O₂, bevorzugt 1 bis 2 Gew.-% H₂O₂, zugegeben wird.

4.) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des in der Laugungslösung gelösten Sauerstoffes mittels einer Sauerstoff-Elektrodenkette gemessen wird.

5.) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß vom Hauptstrom der
 40 erzfreien oder der Erze enthaltenden Laugungslösung ein Meßstrom abgezweigt wird, dem abgezweigten Meßstrom, geregelt über den Wert der im Meßstrom gemessenen Sauerstoffkonzentration, unter Einhaltung eines konstanten pH-Wertes zwischen 8 und 13 die wäßrige H₂O₂-Lösung zudosiert wird und parallel hierzu dem Hauptstrom mengenproportional eine wäßrige H₂O₂-Lösung zugegeben wird.

6.) Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß dem Meßstrom eine Mn(II)-Salzlösung
 45 kontinuierlich zudosiert wird und die Messung der Sauerstoff-Konzentration mittels einer Sauerstoff-Elektrodenkette in Gegenwart von 0,1 bis 50 mg/l, bevorzugt 0,5 bis 10 mg/l, Mn-Ionen pro l der wäßrigen Phase des Meßstromes durchgeführt wird.

7.) Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein von einem Erzpulp kontinuierlich abgezweigter Meßstrom zur Regelung der H₂O₂-Dosierung verwendet wird und dem Erzpulp kontinuierlich
 50 frischer Erzpulp zugeführt und gelaugter Erzpulp abgeführt wird.

8.) Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein von einer kontinuierlich umgepumpten Laugungslösung einer Haufenlaugung abgezweigter Meßstrom zur Regelung der H₂O₂-
 Dosierung verwendet wird.

9.) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß vor, während oder nach
 55 der Laugung unter Zusatz von Wasserstoffperoxid die Laugung in Gegenwart von in der Laugungslösung gelöstem Luftsauerstoff, eingebracht durch Luftbegasung bzw. Versprühen der Laugungslösung, durchgeführt wird.

