

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **035935**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2020.09.03**

(21) Номер заявки  
**201892400**

(22) Дата подачи заявки  
**2016.06.17**

(51) Int. Cl. **C25C 1/20** (2006.01)  
**C02F 103/10** (2006.01)  
**C02F 103/16** (2006.01)  
**C02F 1/62** (2006.01)  
**C22B 3/46** (2006.01)  
**C22B 11/00** (2006.01)

---

(54) **СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА ИЗ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩЕГО  
КОНЦЕНТРИРОВАННОГО РАСТВОРА ХЛОРИДА МЕДИ**

---

(43) **2019.05.31**

(86) **PCT/FI2016/050442**

(87) **WO 2017/216417 2017.12.21**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**ОУТОТЕК (ФИНЛЭНД) ОЙ (FI)**

(72) Изобретатель:  
**Лундстрём Мари, Улиниemi Кирси  
(FI)**

(74) Представитель:  
**Поликарпов А.В., Соколова М.В.,  
Путинцев А.И., Черкас Д.А., Игнатъев  
А.В. (RU)**

(56) **GB-A-190707698  
JP-A-2012240006**

OTT Andreas et al. 'A study of the galvanic replacement reaction at surfaces and the role of lateral charge propagation', Surface Science, Elsevier, 2012, 606, L5-L9 1.0 introduction, 4.0 conclusion

BERCHMANS Sheela 'Preparation of catalytic films of platinum on Au substrates modified by self-assembled PAMAM dendrimer monolayers' Applied Catalysis B: Environmental, Elsevier, 2009, 88, p. 557-563, abstract

**US-A1-2014076618  
CA-A1-2563435  
US-A-5045160**

(57) Изобретение относится к способу извлечения золота из золотосодержащего концентрированного раствора хлорида меди, включающему: а) стадию электроосаждения, на которой к электроду, находящемуся в золотосодержащем концентрированном растворе хлорида меди, прикладывают внешний потенциал или ток восстановления, посредством чего медь и, возможно, золото осаждают на электрод; б) стадию окислительно-восстановительного замещения, на которой внешний потенциал или ток восстановления, приложенный на стадии (а), отключают или снижают, посредством чего обеспечивают возможность самопроизвольного замещения меди, осажженной на электрод, золотом, содержащимся в растворе, с получением электрода, содержащего золото.

**B1****035935****035935 B1**

### Область техники

Настоящее изобретение относится к способу извлечения золота из золотосодержащего раствора, такого как золотосодержащий концентрированный раствор хлорида меди.

### Уровень техники

В WO 2010/121317 раскрыт способ извлечения золота из золотосодержащего концентрата, включающий растворение золота из концентрата в водном растворе с получением раствора золота; проведение электролиза раствора золота в электролизере для получения металлов с получением золотого материала, связанного с катодом; выщелачивание золотого материала, связанного с катодом, в водный раствор при восстановительных условиях с получением обработанного твердого остатка и плавление обработанного твердого остатка для извлечения золота.

В WO 2012/081952 раскрыт способ извлечения золота и серебра из растворов тиосульфата и тиомочевины посредством процесса электролиза с одновременным осаждением на катод и анод.

Известны различные документы, относящиеся к оптимизации формирования нанопленок, наночастиц или функциональных поверхностей. Примеры включают следующие документы.

Kirsi Yliniemi, D. Wragg, B.P. Wilson, H. Neil McMurray, D.A. Worsley, P. Schmuki, K. Kontturi, *Electrochimica Acta* 88 (2013) p.278. В данном документе описано получение наночастиц Pt, где Pb используют в качестве жертвенного металла; целью является создание из синтетических растворов поверхностей из наночастиц Pt, чтобы использовать их в качестве катализаторов в сенсibilizированных красителем солнечных элементах.

S. Cherevko, N. Kulyk, C.-H. Chung, *Nanoporous Pt@AuxCu100-x by hydrogen evolution assisted electrodeposition of AuxCu100-x and galvanic replacement of Cu with Pt: electrocatalytic properties* *Langmuir*, 28 (2012), p.3306. В данном документе описано получение нанопористых материалов для катализаторов выделения водорода.

S.R. Brankovic, J.X. Wang, R.R. Adzic, *Metal monolayer deposition by replacement of metal adlayers on electrode surfaces*, *Surface Science*, 474 (2001), p.L173. Это оригинальная статья, посвященная поверхностно-ограниченному окислительно-восстановительному замещению (ПООВЗ). В данном документе показано, что при использовании Cu в качестве жертвенного металла получали нижний монослой из Pt, двойной слой из Ag и текстурированный монослой из Pd.

M. Faette, Y. Liu, D. Bertrand, J. Nutariya, N. Vasiljevic, N. Dimitrov. *From Au to Pt via surface limited redox replacement of Pb UPD in one-cell configuration*, *Langmuir*, 27 (2011), p.5650. В данном документе применяли однореакторный способ для ПООВЗ.

Однако во всех этих документах задачей является не извлечение золота, а только получение наноструктур/тонких пленок. Более того, в данных документах описано применение только чистых синтетических растворов; тогда как в данном изобретении обеспечивают такой способ, который позволяет решить проблему извлечения золота из содержащих примеси промышленных технологических растворов, когда количество золота является низким по сравнению с примесями.

### Краткое описание изобретения

Целью настоящего изобретения является обеспечение способа, позволяющего смягчить недостатки традиционных способов извлечения золота. Целей изобретения достигают с помощью способа, который отличается тем, что изложено в независимых пунктах формулы изобретения. Кроме того, воплощения изобретения раскрыты в зависимых пунктах формулы изобретения.

Изобретение основано на идее проведения вначале электроосаждения меди и, возможно, золота на поверхность электрода из раствора, содержащего золото, медь и хлориды посредством приложения подходящего внешнего потенциала или тока восстановления к электродам. Спустя подходящий период времени внешний приложенный потенциал или ток восстановления отключают или снижают, после чего осуществляют стадию самопроизвольного окислительно-восстановительного замещения. В ходе стадии окислительно-восстановительного замещения электрод оставляют в растворе, тем самым обеспечивая возможность самопроизвольного замещения менее благородной меди, осажденной на поверхности электрода, ионами или комплексами более благородного золота, содержащимися в растворе. Таким образом получают электрод, обогащенный золотом.

Традиционно чем больше меди содержит раствор, из которого необходимо извлечь золото, тем сложнее извлечь золото. Однако настоящее изобретение особенно подходит для извлечения золота из растворов, которые содержат большое количество меди и хлорида и очень малое количество золота, поскольку в настоящем изобретении из присутствия меди в растворе извлекают преимущества. Повышение количества меди на поверхности электрода постепенно создает улучшенную возможность для осуществления окислительно-восстановительного замещения. Настоящий способ особенно подходит для извлечения золота из промышленного раствора с низким содержанием золота и высоким содержанием меди и хлорида. Кроме того, настоящее изобретение подходит для извлечения золота из растворов, которые содержат значительное количество примесей, таких как Na, Ca, K, Pb, Fe, поскольку данные примеси не снижают заметно количество извлекаемого золота.

При традиционном электровосстановлении металлов медь всегда неизбежно также осаждается в продукте, если раствор электролита имеет высокое содержание меди и низкое содержание золота. Одна-

ко долю меди в продукте можно заметно снизить с помощью способа по настоящему изобретению, в котором электроосаждение чередуют со стадией окислительно-восстановительного замещения, и после того как медь осаждают на электрод, ее замещают золотом.

Еще одно преимущество настоящего изобретения состоит в том, что можно снизить потребление энергии и химических веществ. Стадия самопроизвольного окислительно-восстановительного замещения не потребляет или потребляет очень малое количество электроэнергии, даже если значительную часть золота извлекают в ходе данной стадии, когда приложенный внешний потенциал или ток отключают или заметно снижают. Более того, можно избежать использования химических веществ при экстракции, а также использования ионообменных смол или химических веществ при осаждении, которые обычно необходимы в традиционных способах извлечения золота.

#### **Краткое описание чертежей**

Далее представлены результаты примеров со ссылками на прилагаемые чертежи, где на фиг. 1 представлено сравнение пика отделения золота (при циклической вольтамперометрии) после 10 циклов стадий электроосаждения - окислительно-восстановительного замещения (ЭО-ОВЗ) с различными параметрами (линии 1-3) и пика отделения после одной стадии электроосаждения (ЭО) (одна стадия ЭО показывает параметры процесса электровосстановления традиционного типа)(линия 4);

на фиг. 2А и В представлено определение степени извлечения золота из водного раствора медной соли (47,3 г/л меди, 4-5 М хлорида и примеси, такие как 1,4 г/л Zn, 0,5 г/л Pb, 20 мг/л Fe) с 10 ppm (ч./млн.) или 100 ppm золота: (А) наличие обогащения золотом подтверждают посредством циклических вольтамперограмм, измеренных в растворе 20 mM  $CuCl_2 + 3 M NaCl + 100 ppm Au$  после 10 ЭО-ОВЗ циклов в водном растворе соли меди (ЭО: -0,27В, 10 с; ОВЗ: потенциал отключают до достижения потенциала разомкнутой цепи 0 В относительно НКЭ (насыщенного каломельного электрода), после чего можно начать новую стадию ЭО); (В) увеличение для пика отделения Au в циклических вольтамперограммах (А);

на фиг. 3 показана чистота отложений после 10 циклов (пример 1) электроосаждения+окислительно-восстановительного замещения (ЭО+ОВЗ) (образец 1) и после одной стадии электроосаждения (ЭО) (одна стадия ЭО показывает параметры процесса электровосстановления традиционного типа) (образец 2); общее время осаждения и приложенный потенциал являются в обоих случаях одинаковыми (образец 1: -0,27 В относительно НКЭ  $10 \times 10 c = 100 c$ , образец 2: -0,27 В относительно НКЭ, 100 с).

#### **Подробное описание изобретения**

Настоящее изобретение относится к способу извлечения золота из золотосодержащего концентрированного раствора хлорида меди, включающему:

а) стадию электроосаждения, на которой к электроду, находящемуся в золотосодержащем концентрированном растворе хлорида меди прикладывают внешний потенциал или ток восстановления, посредством чего медь и, возможно, золото осаждают на электрод;

б) стадию окислительно-восстановительного замещения, на которой внешний потенциал или ток восстановления, приложенный на стадии (а), отключают или снижают, посредством чего обеспечивают возможность самопроизвольного замещения меди, осажденной на электрод, золотом, содержащимся в растворе, с получением электрода, содержащего золото.

Настоящий способ особенно подходит для извлечения золота из промышленных растворов с низким содержанием золота и высоким содержанием меди и хлорида. Золотосодержащий концентрированный раствор хлорида меди, используемый в качестве исходного материала в настоящем способе, обычно поступает из хлоридного выщелачивания, более конкретно бесцианидного хлоридного выщелачивания золотоносного(ых) минерала(ов), золотоносных(ой) руд(ы), золотосодержащего(их) концентрата(ов), золотосодержащего(их) хвоста(ов), золотомедного(ых) минерала(ов), золотомедных(ой) руд(ы), золотомедного(ых) концентрата(ов), отработанного электрического и электронного оборудования (ОЭЭО) и/или другого золотосодержащего первичного или вторичного материала или материалов. Способ по настоящему изобретению можно выполнять после выщелачивания вышеуказанных материалов или в ходе самого процесса выщелачивания вышеуказанных материалов. Другими словами, золотосодержащий концентрированный раствор хлорида меди также может представлять собой выщелачивающий раствор в фактическом процессе хлоридного выщелачивания, более конкретно бесцианидного хлоридного выщелачивания золотоносного(ых) минерала(ов), золотоносных(ой) руд(ы), золотосодержащего(их) концентрата(ов), золотосодержащего(их) хвоста(ов), золотомедного(ых) минерала(ов), золотомедных(ой) руд(ы), золотомедного(ых) концентрата(ов), отработанного электрического и электронного оборудования (ОЭЭО) и/или другого золотосодержащего первичного или вторичного материала или материалов.

В данном контексте концентрированный раствор означает, что концентрация хлорида достаточно высока для образования комплекса меди в растворе, что приводит к увеличению окислительно-восстановительного потенциала для выщелачивания золота, обычно присутствующего в золотоносных минералах, золотоносных рудах, золотосодержащих концентратах, золотосодержащих хвостах, золотомедных минералах, золотомедных рудах, золотомедных концентратах, отработанном электрическом и электронном оборудовании (ОЭЭО) и/или другом золотосодержащем первичном или вторичном материале или материалах. Концентрация хлорида обычно составляет более 0,5 М, предпочтительно от 0,5 до 12 М, более предпочтительно от 1 до 6 М и еще более предпочтительно от 2 до 5 М. В золотосодержа-

шем концентрированном растворе хлорида меди медь обычно находится в форме ионов двухвалентной или одновалентной меди или хлоридных комплексов в растворе. Золото обычно находится в форме хлоридных комплексов одновалентного или двухвалентного золота. Золотосодержащий концентрированный раствор хлорида меди обычно имеет высокую концентрацию хлорида, обычно более 0,5 М, предпочтительно от 0,5 до 12 М, более предпочтительно от 1 до 6 М, еще более предпочтительно от 2 до 5 М. Концентрация меди в растворе обычно является высокой, обычно более 1 г/л, обычно 1-100 г/л, предпочтительно 5-90 г/л, более предпочтительно 10-80 г/л, еще более предпочтительно 20-70 г/л.

Концентрация золота в растворе обычно низкая, обычно 0,1-100 ppm, более предпочтительно 0,1-20 ppm, еще более предпочтительно 0,5-5 ppm. Настоящее изобретение особенно подходит для извлечения золота из исходных материалов, содержащих такое низкое количество золота как 0,1-20 ppm. Раствор также может содержать бромиды в количестве 0-20 г/л, предпочтительно 1-10 г/л, более предпочтительно 2-6 г/л. Кроме того, помимо этого золотосодержащий концентрированный раствор хлорида меди обычно содержит примесные металлы, такие как Fe, Zn, Pb, обычно в количестве менее 2 г/л, тогда как количество Ca и Na обычно может быть относительно высоким, в зависимости от источника хлоридов (даже более 80 г/л).

Примечательным является тот факт, что золото можно извлечь из золотосодержащего концентрированного раствора хлорида меди с помощью настоящего способа. Извлечение золота из исходного материала может быть очень сложным и экономически нецелесообразным из-за очень низкой концентрации Au. Кроме того, известно, что медь в хлоридном выщелачивающем растворе, т.е. ионы двухвалентной меди или хлоридные комплексы двухвалентной меди, способны растворять Au, и золото растворяется в виде хлоридных комплексов золота. Однако в течение стадии электроосаждения медь выпадает в осадок, а в течение стадии окислительно-восстановительного замещения осажденная медь замещается золотом из растворенного золота, такого как хлоридный комплекс золота.

Способ включает в качестве стадии (а) стадию электроосаждения, на которой к электроду прикладывают внешний потенциал или ток восстановления. Обычно потенциал электрода находится в пределах, позволяющих осаждение меди, т.е. менее +0,2 В относительно НКЭ (насыщенного каломельного электрода), обычно от +0,2 В до -1,2В относительно НКЭ, предпочтительно от +0,2 до -0,9 В относительно НКЭ и еще более предпочтительно от -0,1 до -0,5 В относительно НКЭ. Абсолютное значение плотности тока (ток восстановления на стадии электроосаждения) обычно составляет 0,1-1000 мА/см<sup>2</sup>, предпочтительно 10-300 мА/см<sup>2</sup>, более предпочтительно 20-200 мА/см<sup>2</sup>, еще более предпочтительно 50-100 мА/см<sup>2</sup>. Время пребывания электродов в растворе при приложенном внешнем потенциале или приложенном токе восстановления на стадии электроосаждения обычно составляет менее 1 ч, обычно 1 с - 1 ч, более предпочтительно 1 с - 1 мин и еще более предпочтительно 1-20 с. Также возможно прерывать стадию электроосаждения, когда она не завершена. Стадию электроосаждения осуществляют гальваностатическим или потенциостатическим способом. Гальваностатический способ означает, что прикладывают постоянный ток. Потенциостатический способ означает, что прикладывают постоянный потенциал. Возможно, но не традиционно, для осаждения меди использовать потенциодинамическое или гальванодинамическое осаждение. Потенциодинамический способ означает, что потенциал изменяют в ограниченном интервале потенциала, в котором медь осаждается на электрод, а гальванодинамический означает, что ток изменяют в ограниченном диапазоне тока, в котором медь осаждается на поверхность электрода.

Электрод находится в электрическом контакте с источником внешнего потенциала или тока. Электроды могут быть выполнены из любых подходящих материалов, которые являются проводящими и стойкими по отношению к хлоридам, чтобы избежать коррозии. Обычно на стадии электроосаждения медь и, возможно, золото осаждают на проводящий электрод, такой как катод из оксида металла, титана, нержавеющей стали, двухфазной стали или Pt. Электроды могут иметь любую подходящую форму, такую как пластина, кольцо, лист, сетка, пруток или любую другую применимую форму.

Золотосодержащий концентрированный раствор хлорида меди может быть неподвижным, его можно перемешивать или перекачивать.

На стадии электроосаждения электроды погружают в золотосодержащий концентрированный раствор хлорида меди, содержащийся в подходящем сосуде, бассейне, баке и т.д., и прикладывают внешний потенциал или ток восстановления. Также золотосодержащий концентрированный раствор хлорида меди может находиться в процессе выщелачивания. Это позволяет осаждать медь и, возможно, золото на катод, другими словами, в условиях такой подачи постоянного потенциала или тока формируют осажденный слой, обогащенный медью и, возможно, обедненный золотом, на катоде. Если стадию электроосаждения повторяют после стадии окислительно-восстановительного замещения, в этом случае обычно слой, содержащий медь, золото и, возможно, примесные металлы формируют поверх предыдущего слоя. В течение стадии электроосаждения обычно преобладающая часть осажденного металла является медью и, возможно, меньшая часть является золотом и примесным(ми) металлом(ми). Обычно толщина конечного продукта может быть измерена в микрометрах, однако чаще в миллиметрах. Медь в хлоридном растворе может окислять золото из исходного материала. Более того, медь способна к осаждению на стадии электроосаждения, и окислительно-восстановительный потенциал раствора является таким, что окислительно-восстановительное замещение меди золотом происходит самопроизвольно после стадии электроосаж-

дения.

После стадии (а) способ включает стадию (б), которая является стадией окислительно-восстановительного замещения, на которой приложенный внешний потенциал или ток восстановления стадии (а) отключают или снижают, посредством чего обеспечивают возможность самопроизвольного замещения осажденной меди золотом, содержащимся в растворе, с получением электрода, который содержит золото, другими словами, обогащенного золотом электрода. Если внешний потенциал или ток отключают, окислительно-восстановительное замещение происходит до достижения заданного потенциала разомкнутой цепи электрода, содержащего медь и золото. Эту заданную величину потенциала разомкнутой цепи выбирают так, чтобы она была ниже величины потенциала отделения золота. Потенциал разомкнутой цепи означает потенциал электрода, когда не приложен внешний потенциал или ток: потенциал разомкнутой цепи обусловлен составом раствора, составом поверхности электрода и возможными реакциями, происходящими на электроде. Заданная величина потенциала разомкнутой цепи, при которой стадию окислительно-восстановительного замещения завершают, обычно составляет менее 0,8 В относительно НКЭ, предпочтительно 0,8-0 В относительно НКЭ, более предпочтительно 0,6-0,1 В относительно НКЭ, еще более предпочтительно 0,3-0,2 В относительно НКЭ.

Также стадия окислительно-восстановительного замещения может быть завершена перед тем, как достигнут этот заданный потенциал разомкнутой цепи, и обычно такое время выключения составляет менее 24 ч, предпочтительно 3 с-12 ч, более предпочтительно 3 с-1 ч, еще более предпочтительно 3 с-30 мин. Это время также зависит от массопереноса в растворе и может быть изменено, например, посредством перемешивания или перекачки раствора.

Обычно внешний потенциал отключают. Если внешний приложенный потенциал снижают, но не отключают, его обычно изменяют до значения в пределах 0,4-0,7 В относительно НКЭ, предпочтительно 0,4-0,6 В относительно НКЭ, более предпочтительно 0,5-0,6 В относительно НКЭ.

Обычно ток восстановления отключают полностью. Однако также возможно снизить ток восстановления до значения, при котором происходит самопроизвольное окислительно-восстановительное замещение, обычно абсолютная величина плотности тока составляет менее 50 мА/см<sup>2</sup>, предпочтительно 0-30 мА/см<sup>2</sup>, более предпочтительно 0-10 мА/см<sup>2</sup>, еще более предпочтительно 0-0,5 мА/см<sup>2</sup>.

В течение стадии окислительно-восстановительного замещения медь или, возможно, примесный(е) металл(ы), которые были осаждены на поверхность электрода в течение стадии электроосаждения, отдают свой(и) электрон(ы) ионам золота, все еще содержащимся в растворе, и медь растворяется на электроде с переходом обратно в раствор, и вместо этого на электрод осаждается золото. Таким образом, золото может осаждаться на электрод как в течение стадии электроосаждения, так и в течение стадии окислительно-восстановительного замещения. Стадия самопроизвольного окислительно-восстановительного замещения не потребляет или потребляет очень низкое количество энергии, даже если золото в основном извлекают на данной стадии, когда приложенный внешний потенциал или ток отключают или заметно снижают. Неожиданно было обнаружено, что с помощью данного способа большая часть золота может быть извлечена в ходе стадии окислительно-восстановительного замещения без приложения внешней энергии (пример 3).

После стадии окислительно-восстановительного замещения электрод обогащается золотом. Неожиданно было обнаружено, что, когда осуществляют циклическое повторение стадий электроосаждения и окислительно-восстановительного замещения, золото очень эффективно извлекается из очень загрязненного примесями концентрированного промышленного раствора хлорида меди. Например, только десяти раз было достаточно, как видно из примера 2, в котором раствор содержал 47,3 г/л Cu, 4-5 М хлоридов (и примеси, такие как 1,4 г/л Zn, 0,5 г/л Pb, 20 мг/л Fe) и Au в количестве 10 или 100 ppm.

Обычно стадии (а) и (б) повторяют последовательно несколько раз (также это называют циклическим повторением стадий), обычно от 1 до 100000 раз, предпочтительно от 10 до 50000 раз, более предпочтительно от 100 до 50000 раз, еще более предпочтительно от 500 до 5000 до достижения требуемого продукта, содержащего золото. Таким образом, после стадии (б) окислительно-восстановительного замещения осуществляют новую стадию (а), на которой снова прикладывают внешний потенциал или ток восстановления, и после этого проводят новую стадию (б) посредством отключения потенциала или снижения приложенного внешнего потенциала или приложенного тока восстановления. Параметры, используемые на втором или последующем этапе, могут быть такими же или отличаться от параметров первого или предыдущего этапа, изменяясь в представленных пределах.

Обычно стадии (а) и (б) осуществляют для золотосодержащего концентрированного раствора хлорида меди после выщелачивания золотоносных минералов, золотоносных руд, золотосодержащих концентратов, золотосодержащих хвостов, золотомедных минералов, золотомедных руд, золотомедных концентратов, отработанного электрического и электронного оборудования (ОЭЭО) и/или других золотосодержащих первичных или вторичных материалов. Дополнительные стадии (а) и (б) могут быть выполнены одновременно с осуществлением выщелачивания, т.е. "ЗО+ОВЗ при выщелачивании".

Настоящий способ также может содержать возможную стадию извлечения золота, где электрод, полученный на стадии (б), или электрод, полученный после стадии (а) или после стадии (б) после циклически повторяющихся стадий (а) и (б), который содержит золото, подвергают гидрометаллургическому

процессу, пирометаллургическому процессу, химическому травлению, механической обработке или электрохимическому травлению для извлечения золота с электрода. Таким образом, способ по изобретению может быть прерван в любой точке в течение циклически повторяющихся стадий (а) и (б), и электрод может быть отобран после стадии (а) или после стадии (б) на дальнейшую стадию извлечения золота. Обычно золото, содержащееся в электроде, извлекают посредством выщелачивания осажденного золота из электрода в раствор, способный растворять золото, такой как хлорид, цианид, тиосульфат, тиомочевина, глицин, и извлечения золота из раствора посредством осаждения или электровосстановления, или любым другим подходящим способом, известным специалисту в данной области техники.

### Примеры

#### Пример 1.

Изучали извлечение золота из синтетического золотосодержащего раствора хлорида меди (20 мМ  $\text{CuCl}_2 + 3\text{M NaCl} + 100 \text{ ppm Au}$ ) с использованием 10 циклов стадий (ЭО+ОВЗ) электроосаждения (ЭО) и окислительно-восстановительного замещения (ОВЗ). Пластины из Pt (0,32 см<sup>2</sup>) использовали в качестве электрода для сбора золота (катода), другую пластину из Pt (0,32 см<sup>2</sup>) использовали в качестве противоэлектрода (анода) и стандартный каломельный электрод использовали в качестве сравнительного электрода.

Стадию ЭО осуществляли при значении потенциала либо -0,4 В относительно НКЭ, либо -0,27 В относительно НКЭ, и время ЭО составляло либо 10 с, либо 5 с. Стадию окислительно-восстановительного замещения, в течение которой внешний приложенный потенциал отключали и осажденная медь самопроизвольно замещалась золотом, осуществляли до достижения потенциала разомкнутой цепи электрода (катода) 0 В относительно НКЭ.

В качестве сравнения осуществляли одно извлечение золота с помощью одной стадии электроосаждения при значении потенциала осаждения -0,27 В относительно НКЭ и времени 100 с.

Непосредственно после 10 циклов стадий ЭО-ВЗ измеряли циклическую вольтамперограмму в том же растворе (25 мВ/с, -0,2В → 1,1В → -0,7В → -0,2В относительно НКЭ) и сравнивали размеры пика отделения Au в области 0,75-0,80 В относительно НКЭ; размер пика отделения показывает количество золота на электроде. Данные пики отделения представлены на фиг. 1.

Подтверждение извлечения золота из синтетических растворов (20 мМ  $\text{CuCl}_2 + 3\text{M NaCl} + 100 \text{ ppm Au}$ ) обнаружено после стадий ЭО+ВЗ (кривые 1-3) и одной стадии ОЭ (кривая 4). Наблюдали следующее:

кривая 1 в сравнении с кривой 2: влияние потенциала электроосаждения, большее снижение потенциала ЭО (более низкий потенциал, -0,4 В, по сравнению с -0,27 В относительно НКЭ) повысило количество извлеченного золота;

кривая 1 в сравнении с кривой 3: влияние времени электроосаждения, большее время осаждения повысило количество извлеченного золота;

кривая 2 в сравнении с кривой 4: влияние стадии ОВЗ, большее количество золота извлекали с помощью ОЭ+ОВЗ, чем с помощью одной стадии ЭО, даже когда приложенная энергия была одинаковой в обоих случаях (одинаковое время осаждения, т.е. 10×10 с (ОЭ+ОВЗ) или 100 с (одна стадия ОЭ) и одинаковый потенциал осаждения);

в ходе стадии ОВЗ никакой внешней энергии не требовалось для проведения окислительно-восстановительного замещения (внешний приложенный потенциал отключали в течение стадии окислительно-восстановительного замещения, и стадию ОВЗ заканчивали, когда потенциал разомкнутой цепи достигал значения 0 В относительно НКЭ, после чего начинается новая стадия ЭО).

#### Пример 2.

Кроме того, также проверяли извлечение золота из промышленного технологического раствора (процесс HydroCopper™), содержащего 47,3 г/л меди, 4-5 М хлорида (и примеси, такие как 1,4 г/л Zn, 0,5 г/л Pb, 20 мг/л Fe) и 100 или 10 ppm золота. Осуществляли 10 циклов стадий (ЭО+ОВЗ) электроосаждения (ЭО) и окислительно-восстановительного замещения (ОВЗ). Использовали пластину из Pt (0,32 см<sup>2</sup>) в качестве электрода для сбора золота (катода), другую пластину из Pt в качестве противоэлектрода (анода) и стандартный каломельный электрод (НКЭ) в качестве сравнительного электрода. Стадию ЭО осуществляли при -0,27 В относительно (НКЭ) и продолжительность каждой стадии ЭО составляла 10 с. Стадию окислительно-восстановительного замещения, в течение которой внешний приложенный потенциал отключали и осажденная медь самопроизвольно замещалась золотом, осуществляли до достижения потенциала разомкнутой цепи 0,2 В относительно НКЭ.

Сразу после 10 циклов стадий ОЭ-ОВЗ электроды извлекали из раствора HydroCopper™ и промывали водой. После этого электроды помещали в раствор 20 мМ  $\text{CuCl}_2 + 3\text{M NaCl} + 100 \text{ ppm Au}$ , измеряли циклическую вольтамперограмму (25 мВ/с, -0,2В → 1,1В → -0,7 В → -0,2 В относительно НКЭ). Определяли размеры пика отделения Au в области 0,75-0,80 В относительно НКЭ, и они подтверждали обогащение золотом поверхности электрода. Такая циклическая вольтамперограмма представлена на фиг. 2а, и увеличение для диапазона потенциала пика отделения золота показано на фиг. 2б.

На фиг. 2 показано, что при применении способа ЭО-ОВЗ возможно хорошее извлечение золота из промышленных растворов гидрометаллургического способа, которые содержат высокие концентрации ме-

ди ( $\approx 47,3$  г/л), высокие концентрации хлорида (4-5 М), низкие концентрации золота (100 или 10 ppm) и примеси. Это является примечательным в особенности потому, что большую часть золота извлекали в течение стадии окислительно-восстановительного замещения в отсутствие приложенной внешней энергии.

Пример 3.

Извлечение Au сравнивали для образцов, полученных с помощью 10 стадий электроосаждения + окислительно-восстановительного замещения (образец 1) и одной стадии электроосаждения (образец 2), выполненных в растворе  $20 \text{ mM CuCl}_2 + 3 \text{ M NaCl} + 100 \text{ ppm Au}$ .

Мас.% Au (в зависимости от Cu) определяли с помощью исследования СЭМ-ЭДС (сканирующий электронный микроскоп, LEO 1450 VP, Germany - энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, INCA software, UK), используя среднее значение из 20 точек ЭДС спектров (каждый спектр измеряли в различных местах на поверхности электрода). Перед исследованием образцы сначала промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Результаты исследований представлены на фиг. 3.

Параметры извлечения золота представлены для обоих образцов ниже.

Образец 1.

Стадия электроосаждения: -0,27 В относительно НКЭ, 10с.

Стадия окислительно-восстановительного замещения: приложенный внешний потенциал отключали, стадию ОВЗ осуществляли до достижения потенциала разомкнутой цепи 0 В относительно НКЭ.

Число циклов: 10.

Общее время приложения внешнего потенциала:  $10 \times 10 \text{ с} = 100 \text{ с}$ .

Образец 2.

Электроосаждение: -0,27 В относительно НКЭ, 100 с.

Стадия окислительно-восстановительного замещения отсутствует.

Количество стадий: 1.

Общее время приложения внешнего потенциала: 100 с.

На фиг. 3 показано, что при использовании способа по изобретению неожиданно содержание золота в осажденном слое оказывается определенно выше, чем при использовании такого же общего времени осаждения и приложения потенциала на одной стадии электроосаждения.

Специалисту в данной области очевидно, что по мере развития технологии концепция изобретения может быть реализована различными путями. Изобретение и его воплощения не ограничены примерами, описанными выше, и воплощения могут быть изменены в пределах объема формулы изобретения.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ извлечения золота из золотосодержащего концентрированного раствора хлорида меди, включающий:

а) стадию электроосаждения, на которой к электроду, находящемуся в золотосодержащем концентрированном растворе хлорида меди, прикладывают внешний потенциал или ток восстановления, посредством чего медь осаждают на электрод;

б) стадию окислительно-восстановительного замещения, на которой внешний потенциал или ток восстановления, приложенный на стадии (а), отключают или снижают, посредством чего обеспечивают возможность самопроизвольного замещения меди, осажденной на электрод, золотом, содержащимся в растворе, с получением электрода, содержащего золото.

2. Способ по п.1, в котором на стадии электроосаждения а) вместе с медью дополнительно осаждают золото.

3. Способ по п.1 или 2, в котором золотосодержащий концентрированный раствор хлорида меди поступает из хлоридного выщелачивания, обычно бесцианидного хлоридного выщелачивания, золотосодержащего(ых) минерала(ов), золотосодержащего(их) концентрата(ов), золотосодержащего(их) хвоста(ов), золотомедного(ых) минерала(ов), золотомедных(ой) руд(ы), золотомедного(ых) концентрата(ов), отработанного электрического и электронного оборудования (ОЭЭО) и/или другого золотосодержащего первичного или вторичного материала или материалов.

4. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором золотосодержащий концентрированный раствор хлорида меди имеет концентрацию хлорида более 0,5 М, предпочтительно от 0,5 до 12 М, более предпочтительно от 1 до 6 М, еще более предпочтительно от 2 до 5 М.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором золотосодержащий концентрированный раствор хлорида меди имеет концентрацию меди более 1 г/л, предпочтительно 1-100 г/л, более предпочтительно 5-90 г/л, еще более предпочтительно 10-80 г/л, еще более предпочтительно 20-70 г/л.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором золотосодержащий концентрированный раствор хлорида меди имеет концентрацию золота 0,1-100 ppm, предпочтительно 0,1-20 ppm, более предпочтительно 0,5-5 ppm.

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором золото и медь осаждают на проводящий электрод, такой как катод из оксида металла, титана, нержавеющей стали, двухфазной стали или Pt.

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором электрод(ы) имеет(ют) форму пластины, кольца, листа, сетки или прутка.

9. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором потенциал на стадии электроосаждения составляет менее +0,2 В относительно насыщенного каломельного электрода (НКЭ), предпочтительно от +0,2 до -1,2 В относительно НКЭ, более предпочтительно от +0,2 до -0,9 В относительно НКЭ и еще более предпочтительно от -0,1 до -0,5 В относительно НКЭ.

10. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором ток восстановления на стадии электроосаждения имеет абсолютную величину плотности тока 0,1-1000 мА/см<sup>2</sup>, предпочтительно 10-300 мА/см<sup>2</sup>, более предпочтительно 20-200 мА/см<sup>2</sup>, еще более предпочтительно 50-100 мА/см<sup>2</sup>.

11. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором время пребывания на стадии (а) составляет 1 с - 1 ч, предпочтительно 1 с - 1 мин, более предпочтительно менее 30 с, наиболее предпочтительно 1-20 с.

12. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором стадию электроосаждения осуществляют гальваностатическим, потенциостатическим, потенциодинамическим или гальванодинамическим способом.

13. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором приложенный внешний потенциал отключают на стадии (б) окислительно-восстановительного замещения.

14. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором приложенный внешний потенциал в течение стадии (б) изменяют до значения 0,4-0,7 В относительно НКЭ, предпочтительно 0,4-0,6 В относительно НКЭ, более предпочтительно 0,5-0,6 В относительно НКЭ.

15. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором ток восстановления отключают или снижают до абсолютной величины плотности тока обычно менее 50 мА/см<sup>2</sup>, предпочтительно 0-30 мА/см<sup>2</sup>, более предпочтительно 0-10 мА/см<sup>2</sup>, еще более предпочтительно 0-0,5 мА/см<sup>2</sup>.

16. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором стадию (б) окислительно-восстановительного замещения завершают, когда величина потенциала разомкнутой цепи достигает заданной величины, обычно величины менее 0,8 В относительно НКЭ, предпочтительно 0,8-0 В относительно НКЭ, более предпочтительно 0,6-0,1 В относительно НКЭ, еще более предпочтительно 0,3-0,2 В относительно НКЭ.

17. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором стадию (б) окислительно-восстановительного замещения завершают по прошествии заданного периода времени, который позволяет обеспечить замещение меди золотом, обычно менее 24 ч, предпочтительно 3 с - 12 ч, более предпочтительно 3 с - 1 ч, еще более предпочтительно 3 с - 30 мин.

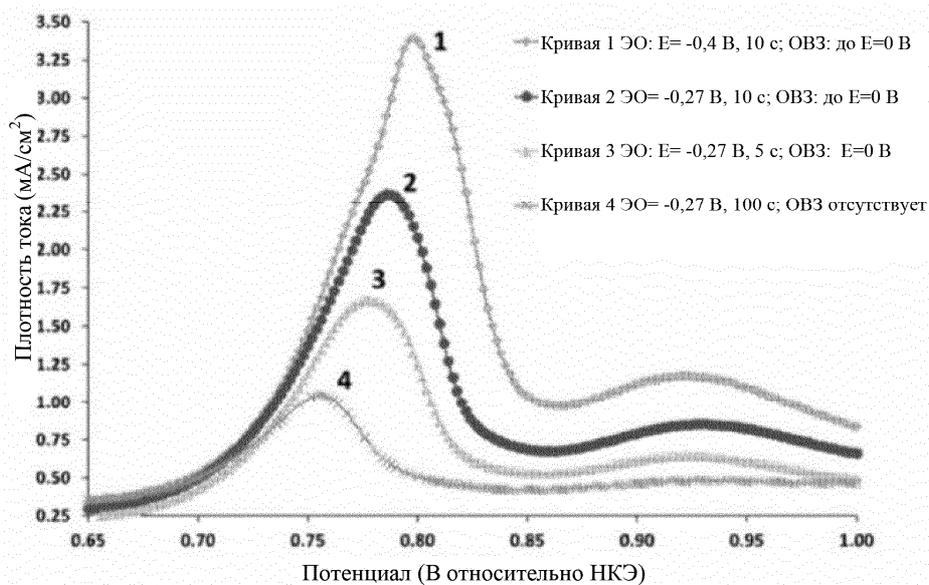
18. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором стадии (а) и (б) повторяют последовательно от 1 до 100000 раз, предпочтительно от 10 до 50000 раз и более предпочтительно от 100 до 50000 раз, еще более предпочтительно от 500 до 5000 раз.

19. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором электрод, полученный на стадии (б), или электрод, полученный после стадии (а) или после стадии (б), после циклического повторения стадий (а) и (б), содержащий золото, подвергают гидрометаллургическому процессу, пирометаллургическому процессу, химическому травлению, механической обработке или электрохимическому травлению для извлечения золота из электрода.

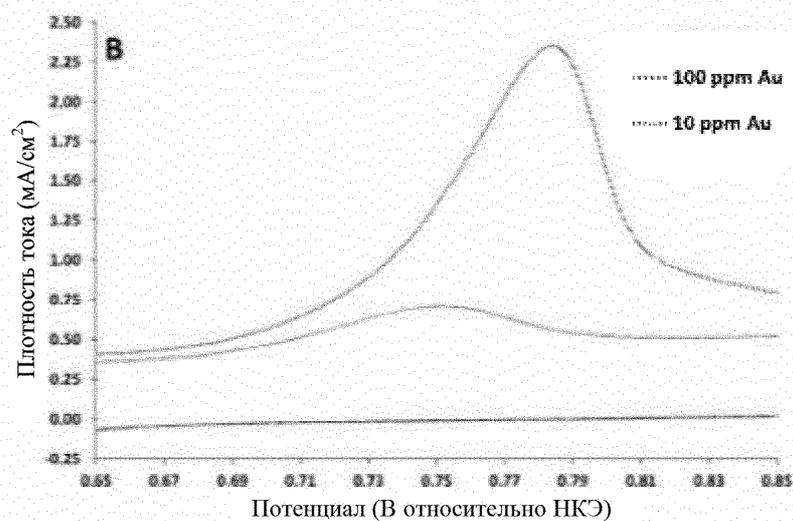
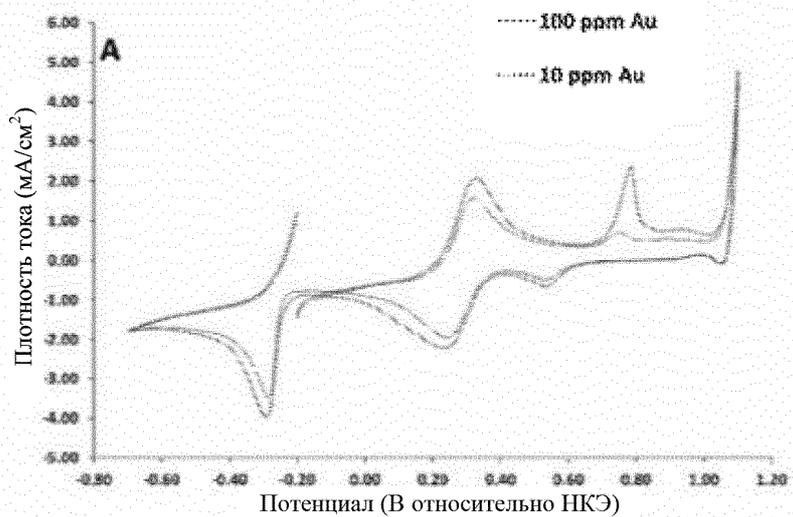
20. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором золото, содержащееся в электроде, извлекают выщелачиванием осажденного золота из электрода в раствор, способный растворять золото, такой как хлорид, цианид, тиосульфат, тиомочевина, глицин, и растворенное золото извлекают из раствора посредством осаждения или электровосстановления.

21. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором золотосодержащий концентрированный раствор хлорида меди является неподвижным, его перемешивают или перекачивают.

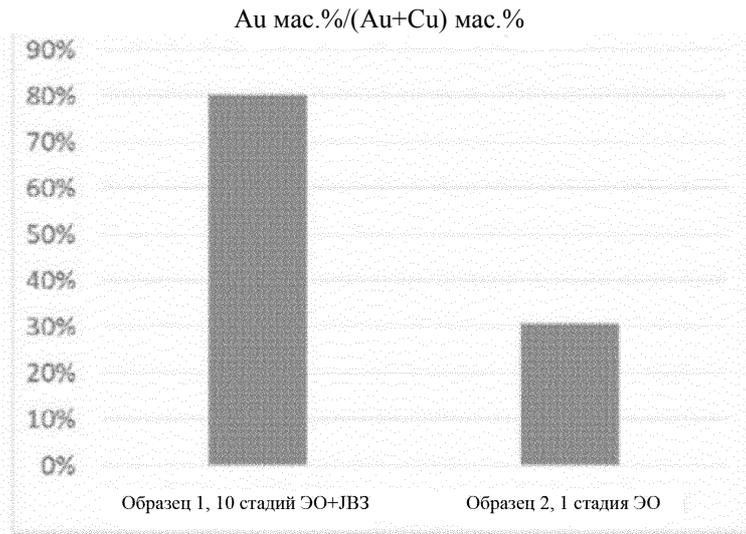
22. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором стадии (а) и (б) осуществляют после выщелачивания или в течение выщелачивания золотоносного(ых) минерала(ов), золотоносных(ой) руд(ы), золотосодержащего(их) концентрата(ов), золотосодержащего(их) хвоста(ов), золотомедного(ых) минерала(ов), золотомедных(ой) руд(ы), золотомедного(ых) концентрата(ов), отработанного электрического и электронного оборудования (ОЭЭО) и/или другого золотосодержащего первичного или вторичного материала или материалов.



Фиг. 1



Фиг. 2А и В



Фиг. 3

