

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **036684**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2020.12.08**

(51) Int. Cl. *C25C 1/20* (2006.01)

(21) Номер заявки  
**201892012**

(22) Дата подачи заявки  
**2017.03.09**

---

(54) **ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ РАФИНИРОВАНИЕ ЧЕРНОВОГО ЗОЛОТА**

---

(31) **10 2016 104 237.4**

(32) **2016.03.09**

(33) **DE**

(43) **2019.02.28**

(86) **PCT/EP2017/055604**

(87) **WO 2017/153547 2017.09.14**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**ТОРСТЕН КОРАС (DE)**

(72) Изобретатель:  
**Корас Торстен, Шангула Ревин (DE)**

(74) Представитель:  
**Медведев В.Н. (RU)**

(56) US-A-4612093  
US-A-5009755  
JP-A-S6070196  
CN-B-102618885  
CN-A-102978658

---

(57) Способ получения чистого золота электролитическим рафинированием черного золота, загрязненного сопутствующими элементами, причем электролиз осуществляют в ванне, которая мембраной, непроницаемой для анионов, содержащих золото, разделена на первую область с раствором электролита, который содержит диссоциированную соляную кислоту, и вторую область с раствором электролита, который содержит диссоциированную серную кислоту. Черное золото на первой стадии растворяют на аноде, а на второй стадии отделяют на катоде в виде однократно рафинированного чистого золота. На третьей стадии однократно рафинированное чистое золото растворяют на аноде, а на четвертой стадии отделяют на катоде в виде 2-кратно рафинированного чистого золота (с чистотой до 99,999%). Образование прочной пленки хлорида серебра на аноде в растворе электролита предотвращают или уменьшают прибавлением мочевины и обработкой анода ультразвуком.

---

**B1**

**036684**

**036684**

**B1**

Настоящее изобретение относится к способу электролитического рафинирования черного золота.

Загрязненное золото, в последующем описании обозначаемое как черное золото, поступает, в частности, от утилизации электротехнических и электронных элементов. Обычно при утилизации должно получаться (чистое) золото со степенью чистоты более высокой, чем в исходном черном золоте. Черное золото представляет собой сплав золота, состоящий из чистого золота и примесей других металлов. В качестве примесей часто выступает медь и в некоторых случаях также серебро.

Один из самых известных электролитических способов получения чистого золота более высокой степени чистоты в специальной литературе называют способом Вольвиля (по имени изобретателя Эриха Вольвиля). В растворе электролита содержится диссоциированная тетрахлорзолотая кислота  $\text{HAuCl}_4$  (золотохлористоводородная кислота). В качестве анода применяют черное золото, которое при этом растворяется. Благодаря переносу ионов происходит осаждение чистого золота на катоде.

В US 4612093 В описан способ получения чистого золота из электролитически растворяемого анода из черного золота. Этот способ характеризуется первой областью электролита с анодом и второй областью электролита с (угольным) катодом. Обе области разделены полупроницаемой мембраной, которая является непроницаемой для ионов золота из первой области электролита в направлении к катоду. Электролит в первой области электролита содержит водный раствор с диссоциированными ионами галогенов и добавку, первоначально поставляющую кислород. Благодаря прибавлению гидросульфит-ионов к отделенному раствору, который содержит ионы, содержащие золото, чистое золото выпадает в осадок, см. п.8, подпункт "е" патента US 4612093 В.

В US 5009755 В описан способ получения чистого золота из электролитически растворяемого анода из черного золота. В этом способе также использована особенность, состоящая в том, что область со стороны анода отделена полупроницаемой мембраной от области со стороны катода. Водный раствор электролита содержит

а) ионы галогенов, в частности диссоциированный хлорид аммония, который служит также для образования растворимых соединений серебра и меди;

б) первоначально действующий донор кислорода для влияния на электрический потенциал.

Полупроницаемая мембрана является непроницаемой для ионов, содержащих золото, для нерастворимых компонентов и абразивных оксидных частиц. Получение чистого золота из ионов, содержащих золото, в области со стороны анода осуществляют прибавлением гидросульфитных солей.

Задача настоящего изобретения состоит в разработке многоступенчатого, предпочтительно двуступенчатого способа получения чистого золота электролитическим рафинированием черного золота, загрязненного сопутствующими элементами.

Эта задача решается благодаря отличительным признакам п.1 формулы изобретения в сочетании с признаками ограничительной части формулы изобретения.

Предпочтительные последующие варианты осуществления настоящего изобретения описаны в зависимых пунктах формулы изобретения.

Мероприятия для удаления нерастворимых частиц, образуемых во время электролиза, в частности соединениями хлора с примесями серебра, палладия и платины, содержащимися в черном золоте, описаны в зависимых пп.3 и 4 формулы изобретения.

Другие преимущества, отличительные признаки и возможности применения настоящего изобретения представлены в приведенном далее описании в сочетании с примерами осуществления, показанными на чертеже.

В описании, в пунктах формулы изобретения и на чертеже употребляются термины и соответствующие им обозначения позиций, указанные в приведенном далее перечне обозначений.

На чертежах показаны:

фиг. 1 - изображение первой технологической стадии: анодное растворение черного золота;

фиг. 2 - изображение второй технологической стадии: катодное отделение однократно рафинированного чистого золота;

фиг. 3 - изображение третьей технологической стадии: анодное растворение однократно рафинированного чистого золота;

фиг. 4 - изображение четвертой технологической стадии: катодное отделение 2-кратно рафинированного чистого золота.

Электролитическое рафинирование для получения чистого золота из черного золота, загрязненного сопутствующими элементами, осуществляют в ванне 1/2, разделенной мембраной 3, проницаемой для некоторых ионов, на первую область 1 и вторую область 2. В каждой области имеется электрод А1, К2 и раствор электролита Е1, Е2. Сопутствующими элементами считаются неблагородные металлы, такие как медь, никель, олово и цинк или их соединения, а благородные металлы представляют собой серебро, палладий и металлы платиновой группы или их соединения.

На первой технологической стадии анодного растворения черного золота, см. фиг. 1, в первой области 1 электрод А1 из черного золота, действующий в качестве анода, или загруженная скрапом черного золота анодная корзина, действующая в качестве анода, или находящийся в контакте со скрапом черного золота контактный стержень, действующий в качестве анода, соединяют с положительным

положительно заряженные ионы натрия и отрицательно заряженные ионы хлора.

полусом источника напряжения цепи постоянного тока. Анод А1 размещают в водном растворе электролита Е1, содержащем диссоциированную соляную кислоту и/или диссоциированные хлоридные соли. Концентрация соляной кислоты в растворе электролита Е1 составляет от 5 до 15%.

Под диссоциацией понимают распад, например, молекулы соли на ионы, составляющие ее. При растворении хлористого натрия в водном растворе образуются положительно заряженные ионы натрия и отрицательно заряженные ионы хлора.

Во второй области 2 действующий в качестве катода электрод К2, соединенный с отрицательным полюсом источника напряжения, размещают в водном растворе электролита Е2, содержащем диссоциированную серную кислоту и/или диссоциированные сульфатные соли. Концентрация серной кислоты в растворе электролита Е2 составляет около 10%.

Мембрана 3 отделяет друг от друга оба раствора электролита Е1 и Е2.

Анод, состоящий из черного золота, растворяется с образованием положительно заряженных катионов, содержащих неблагородные металлы, и отрицательно заряженных анионов, содержащих золото (называемых также отрицательно заряженными комплексными анионами золота).

Мембрана 3 является проницаемой только для положительно заряженных катионов, образовавшихся в первой области 1, в направлении к отрицательному катоду К2, который расположен во второй области 2 и на котором осаждается металл, содержащийся в катионах, в некоторых случаях, например медь.

В растворе электролита Е1 в первой области 1 накапливаются отрицательно заряженные анионы, содержащие золото.

На первой технологической стадии в качестве анода в области 1 приемлемой является также загрязненная скрапом черного золота так называемая анодная корзина из токопроводящего материала. При этом должен обеспечиваться контакт между анодной корзиной и скрапом черного золота. В качестве анода может применяться также контактный стержень, находящийся в контакте со скрапом черного золота.

На второй технологической стадии катодного отделения однократно рафинированного чистого золота, см. фиг. 2, после растворения черного золота в первой области 1 согласно первой технологической стадии в первой области 1 в растворе электролита Е1 размещают действующий в качестве катода электрод К1', соединенный с отрицательным полюсом источника напряжения.

Во второй области 2 в растворе электролита Е2 размещают действующий в качестве анода электрод А2, соединенный с положительным полюсом источника тока.

Осаждение золота из первоначально отрицательно заряженных анионов, содержащих золото, происходит на отрицательном катоде К1 в первой области 1 в виде однократно рафинированного чистого золота. Однократно рафинированное золото имеет более высокую степень чистоты, чем золото в аноде из черного золота А1 или в скрапе черного золота.

На третьей технологической стадии, обозначенной как стадия "анодного растворения однократно рафинированного чистого золота", электрод К1, покрытый согласно второй технологической стадии однократно рафинированным чистым золотом и действующий в первой области 1 в качестве анода А1', соединяют с положительным полюсом источника напряжения и размещают в растворе электролита Е1, содержащем соляную кислоту. Во второй области 2 действующий в качестве катода электрод К2', соединенный с отрицательным полюсом источника напряжения, размещают в растворе электролита Е2, содержащем серную кислоту.

Таким образом, однократно рафинированное чистое золото, сцепленное с электродом А1', растворяется с образованием положительно заряженных катионов, содержащих неблагородные металлы, такие как катионы меди, и отрицательно заряженных анионов, содержащих золото.

Мембрана 3 является проницаемой только для положительно заряженных катионов, образовавшихся в первой области 1, в направлении к отрицательному катоду К2', который расположен во второй области 2 и на котором осаждается неблагородный металл, содержащийся в катионах.

На четвертой технологической стадии "катодного отделения 2-кратно рафинированного чистого золота" после растворения однократно рафинированного чистого золота согласно третьей технологической стадии действующий в качестве катода электрод К1' соединяют с отрицательным полюсом источника напряжения и размещают в растворе электролита Е1 в первой области 1.

Во второй области 2 действующий в качестве анода электрод А2' соединяют с положительным полюсом источника напряжения и размещают в растворе электролита Е2.

Золото из первоначально отрицательно заряженных анионов, содержащих золото, в первой области 1 выпадает на отрицательном катоде К1' в виде 2-кратно рафинированного чистого золота. 2-кратно рафинированное золото имеет более высокую степень чистоты, чем однократно рафинированное золото.

К технологическим стадиям от первой до четвертой по настоящему изобретению могут примыкать последующие пятая и шестая технологические стадии. На пятой технологической стадии по аналогии с третьей технологической стадией отделенное на катоде на пятой и шестой технологической стадии 2-кратно рафинированное чистое золото может быть растворено на аноде и на шестой технологической стадии по аналогии с четвертой технологической стадией может быть отделено на катоде в виде трех-

кратно рафинированного чистого золота.

На примыкающим к ним далее седьмой и восьмой технологических стадиях аналогично третьей и четвертой или пятой и шестой технологическим стадиям может быть получено четырехкратно рафинированное чистое золото и т.д.

В способе по настоящему изобретению предпочтительно применяют, например, коммерчески реализуемую компанией "Ion-power GmbH" (Level 5, Terimalstr., Mitte 18, D-85356 München) мембрану, которая состоит из сульфонированного тетрафторэтиленового полимера (PTFE) с ионоактивными свойствами (с отрицательно заряженными группами  $\text{SO}_3$ ). Это свойство описывают определением "селективная проводимость протонов и других катионов (эффект запираания анионов)".

Мембраны такого рода до настоящего времени использовали в следующих случаях технического применения (источник информации: <https://de.wikipedia.org/wiki/Nafion>), но не для электролитического рафинирования золота по настоящему изобретению:

ионообменные мембраны для электролиза хлористых щелочей;

сушка или увлажнение газов на основе высокой селективности и проницаемости мембран в отношении воды (пара);

H-ионообменные мембраны в топливных элементах с полимерным электролитом и метанольных топливных элементах прямого действия;

получение хромовой кислоты и регенерация загрязненных электролитов хромирования;

получение дицианоаурата калия (-1) растворением золотого анода в цианиде калия (KCN);

в качестве сильно кислого твердого катализатора.

Способ по настоящему изобретению осуществляют при температуре около 55°C. Первую и третью технологические стадии по растворению золота осуществляют при напряжении от 5 до 6 В с силой тока не более 30 А; вторую и четвертую технологические стадии по отделению золота осуществляют при напряжении от 2 до 4 В и силе тока от 8 до 20 А.

Примесь серебра в анодном черновом золоте реагирует с атомом хлора соляной кислоты, содержащейся в электролите E1. При этом образуется труднорастворимый в воде хлорид серебра, который осажается, в частности, в виде нежелательной прочной пленки на аноде из черного золота или на скрапе черного золота. Эта пленка затрудняет или ограничивает контакт электролита E1 с анодом из черного золота или со скрапом черного золота и поэтому препятствует электролизу.

Согласно настоящему изобретению было установлено, что прибавление мочевины (диамида угольной кислоты) в электролит E1 влияет на образование хлорида серебра, так что при этом на аноде из черного золота или на скрапе черного золота образуется лишь ломкая пленка. Эта ломкая пленка по сравнению с прочной пленкой из хлорида серебра предшествующего уровня сцепляется с анодом из черного золота или со скрапом черного золота лишь в слабой степени.

Указанная ломкая пленка обеспечивает более хороший контакт электролита E1 с анодом из черного золота или со скрапом черного золота и поэтому ограничивает процесс электролиза не так сильно, как в случае хлорида серебра.

Также было замечено, что обработка ультразвуком по настоящему изобретению анода из черного золота A1 или скрапа черного золота (в анодной корзине или в контакте с контактным стержнем) может уменьшать образование нежелательной прочной пленки из хлорида серебра на аноде из черного золота или на скрапе черного золота или может позволять механически отделять ломкую пленку, сцепляющуюся с анодом из черного золота или со скрапом черного золота лишь в слабой степени.

На этом основании согласно настоящему изобретению электрод A1 из черного золота или скрап черного золота (в анодной корзине или в контакте с контактным стержнем) обрабатывают ультразвуком.

Для ультразвуковой обработки применяют коммерчески реализуемые так называемые ультразвуковые вибрационные элементы, смонтированные в кожухе. Этот кожух через камеру сопряжен с внешней стенкой ванны 1/2 так, что выходящие из кожуха ультразвуковые колебания могут как можно с меньшими потерями проходить в камеру, заполненную водой или глицерином, и попадать на анод в ванне 1/2. Стенка камеры и ванны в области, через которую проходят ультразвуковые колебания, состоит из материала, предпочтительно из полипропилена, который позволяет проходить ультразвуку как можно с меньшими потерями. Частота применяемых ультразвуковых излучателей составляет около 40 КГц. Они не имеют прямого контакта с электролитом. В качестве поставщика ультразвуковых вибрационных элементов можно назвать компанию "Martin-WALTER Ultraschall-Technik AG" (Hardstr. 13, D-75334 Straubenhard).

Из раствора электролита E1, содержащего соляную кислоту, фильтрованием выделяют выпадающие в некоторых случаях в осадок нерастворимые частицы, такие как хлорид серебра, или частицы ломкой пленки, отделенные ультразвуком от анода. Это фильтрование может осуществляться, например, посредством циркуляционного насоса. В качестве фильтрующего материала можно применять, например, фильтровальные патроны № NT 10" (артикул 11007), коммерчески реализуемые компанией "Filtertechnik Jäger GmbH" (Siemensstr. 1, D-89264 Weißenhorn). Указанные фильтровальные патроны пропускают только частицы размером меньше 5 мкм.

На технологических стадиях растворения черного золота или чистого золота соответственно применяют

свежеприготовленный раствор электролита E1 с предварительно введенными начальными компонентами в виде соляной кислоты и мочевины (диамида угольной кислоты). Благодаря этому может быть обеспечено, например, чтобы в электролитах E1, содержащих диссоциированную соляную кислоту, к началу первой и третьей технологических стадий концентрации хлорид-ионов были равными. Таким образом, удается устранить разницу во времени растворения золота, обуславливаемую разными концентрациями.

Чтобы воспрепятствовать во время электролиза протеканию на электродах реакций растворения материала электрода вследствие химических процессов, в качестве катода K2 на первой технологической стадии и в качестве катода K2' на третьей технологической стадии применяют титановые электроды. В качестве анода A1 на третьей технологической стадии, в качестве катода K1 на второй технологической стадии, в качестве катода K1 на четвертой технологической стадии, в качестве анода A2 на второй технологической стадии, в качестве анода A2 на четвертой технологической стадии, а также в качестве анода на первой технологической стадии в случае, если эти электроды не состоят собственно из черного золота, применяют платинированные титановые электроды.

Анодная корзина для размещения скрапа черного золота состоит из сетки петлевидного плетения из платинированного просечно-вытяжного титана.

Обозначения:

1 - первая область;

2 - вторая область;

3 - мембрана;

½ - ванна;

A1 - анод;

A2 - анод;

K1 - катод;

K2 - катод;

E1 - раствор электролита;

E2 - раствор электролита;

A'1 - анод;

K'1 - катод.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения чистого золота электролитическим рафинированием черного золота, загрязненного сопутствующими элементами, причем электролиз осуществляют в ванне, разделенной мембраной (3), проницаемой для некоторых ионов, на первую область (1) и вторую область (2), причем каждая область содержит электрод и раствор электролита, отличающийся следующими чередующимися технологическими стадиями:

а) анодное растворение черного золота,

при котором в первой области (1) действующий в качестве анода электрод (A1) из черного золота или действующую в качестве анода анодную корзину, загруженную скрапом черного золота, или действующий в качестве анода контактный стержень, находящийся в контакте со скрапом черного золота, соединяют с положительным полюсом источника напряжения цепи постоянного тока и размещают в растворе электролита (E1), содержащем диссоциированную соляную кислоту и/или диссоциированные хлоридные соли, во второй области (2) действующий в качестве катода электрод (K2) соединяют с отрицательным полюсом источника напряжения и размещают в растворе электролита (E2), содержащем диссоциированную серную кислоту и/или диссоциированные сульфатные соли, причем мембрана (3) отделяет друг от друга оба раствора электролита (E1) и (E2), причем черное золото растворяется с образованием положительно заряженных катионов, содержащих благородные металлы, и отрицательно заряженных анионов, содержащих золото, причем мембрана (3) является проницаемой только для образовавшихся в первой области (1) положительно заряженных катионов в направлении к расположенному во второй области (2) отрицательному катоду (K2), на котором осаждается благородный металл, содержащийся в катионах, и причем раствор электролита (E1) в первой области (1) обогащается отрицательно заряженными анионами, содержащими золото;

б) катодное отделение однократно рафинированного чистого золота,

при котором после растворения черного золота в первой области (1) согласно первой технологической стадии размещают в первой области (1) в растворе электролита (E1) действующий в качестве катода электрод (K1), соединенный с отрицательным полюсом источника напряжения, а во второй области (2) в растворе электролита (E2) размещают действующий в качестве анода электрод (A2), соединенный с положительным полюсом источника тока, причем золото из первоначально отрицательно заряженных анионов, содержащих золото, осаждается в первой области (1) на отрицательном катоде K1 в виде однократно рафинированного чистого золота с более высокой степенью чистоты, чем степень чистоты золота в аноде из черного золота (A1);

с) анодное растворение однократно рафинированного чистого золота,

при котором электрод (K1), согласно второй технологической стадии покрытый однократно рафинированным чистым золотом, в первой области (1) в качестве электрода (A1'), действующего как анод, соединяют с положительным полюсом источника напряжения и размещают в указанном растворе электролита (E1), содержащем диссоциированную соляную кислоту и/или диссоциированные хлоридные соли, в то время как во второй области (2) действующий в качестве катода электрод (K2'), соединенный с отрицательным полюсом источника напряжения, размещают в указанном растворе электролита (E2), содержащем диссоциированную серную кислоту и/или диссоциированные сульфатные соли, причем сцепленное с электродом (A1') однократно рафинированное чистое золото растворяется с образованием положительно заряженных катионов, содержащих неблагородные металлы, и отрицательно заряженных анионов, содержащих золото, и причем мембрана (3) является проницаемой только для положительно заряженных катионов, образовавшихся в первой области (1), в направлении к расположенному во второй области (2) отрицательному катоду K2', на котором осаждается неблагородный металл, содержащийся в катионах;

d) катодное отделение 2-кратно рафинированного чистого золота,

при котором после растворения однократно рафинированного чистого золота согласно третьей технологической стадии действующий в качестве катода электрод (K1') соединяют с отрицательным полюсом источника напряжения и размещают в растворе электролита (E1) в первой области (1), в то время как во второй области (2) действующий в качестве анода электрод (A2') соединяют с положительным полюсом источника напряжения и размещают в растворе электролита (E2), причем золото из первоначально отрицательно заряженных анионов, содержащих золото, в первой области (1) на отрицательном катоде (K1') осаждается в виде 2-кратно рафинированного чистого золота с более высокой степенью чистоты, чем степень чистоты однократно рафинированного золота, осажденного на катоде (K1) на второй технологической стадии, причем

раствор электролита (E1) содержит мочевины (диамид угольной кислоты).

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что мембрана (3) состоит из по существу сульфонированного тетрафторэтиленового полимера (PTFE) с отрицательно заряженными группами  $\text{SO}_3^-$ .

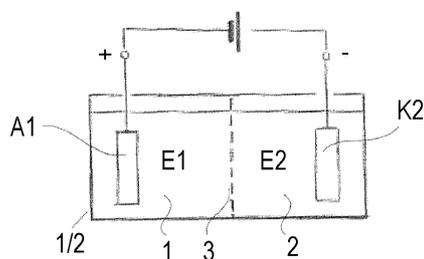
3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что электрод (A1) из черного золота, или скрап черного золота в анодной корзине, или скрап черного золота, находящийся в контакте с контактными стержнем, обрабатывают ультразвуком.

4. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что из раствора электролита (E1), содержащего соляную кислоту, фильтрованием выделяют образующиеся в некоторых случаях нерастворимые частицы, такие как хлорид серебра.

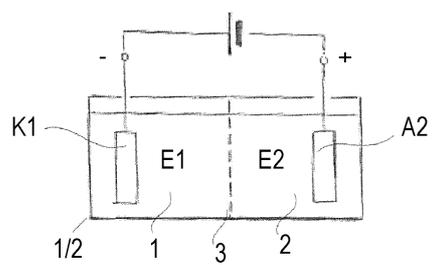
5. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что на первой и третьей технологических стадиях для растворения черного или чистого золота соответственно применяют свежеприготовленный раствор электролита (E1) с предварительно введенными начальными компонентами в виде соляной кислоты и мочевины (диамида угольной кислоты).

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что катод (K2) на первой технологической стадии и катод (K1) на третьей технологической стадии выполнен из титана, анод (A1') на третьей технологической стадии, катод (K1) на второй технологической стадии, катод (K1') на четвертой технологической стадии, анод (A2) на второй технологической стадии, анод (A2') на четвертой технологической стадии, а также анод на первой технологической стадии в случае, если эти электроды не состоят собственно из черного золота, выполнены из платинированного титана.

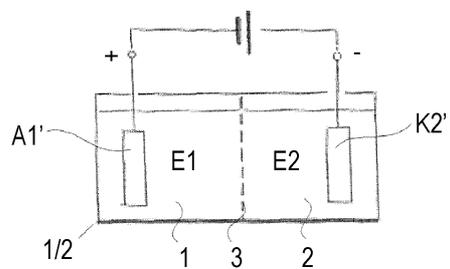
7. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что указанные катионы, содержащие неблагородные металлы, представляют собой катионы меди.



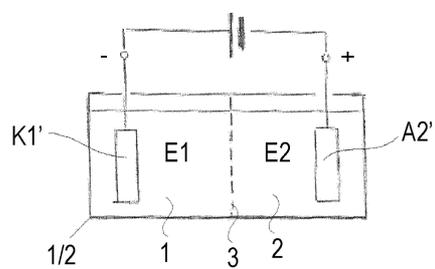
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4

